

**Untersuchung von Grenzflächen-Reaktionen  
in Magnesium/Polymer-Verbundsystemen mittels  
Schwingquarz-Mikrowaage und Infrarot-Spektroskopie**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von  
**Dipl.-Ing. Ilchat Goubaidouline**  
aus Ufa /Russland/

genehmigt von der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
23. Januar 2004

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie  
der Technischen Universität Clausthal angefertigt.

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. D. Mayer
Hauptberichterstatter:	Prof. Dr. J. Fuhrmann
Berichterstatter:	Prof. Dr. D. Johannsmann

## Danksagung

Bei allen, die auf das Zustandekommen dieser Arbeit durch ihre Unterstützung positiven Einfluss genommen haben, möchte ich mich herzlich bedanken.

Allen voran gilt der Dank natürlich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. J. Fuhrmann für die Überlassung des Themas, die Betreuung und Förderung dieser Arbeit und viele fruchtbare Diskussionen und Anregungen.

Bei Herrn Prof. Dr. D. Johannsmann möchte ich mich für die freundliche und effektive Beratung in Fragen der Quarzmikrowaagenmethodik und für die Übernahme des Korreferates herzlich bedanken.

Ferner gilt mein Dank Herrn Dr. K. Weber für sein großes Interesse an dieser Arbeit und Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich bedanke mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Adams für seine Diskussionsbereitschaft, viele hilfreichen Anregungen und die Unterstützung bei den fluoreszenzspektroskopischen Messungen.

Für eine freundliche Unterstützung bei der Durchführung von AFM-Messungen danke ich Herrn Dipl.-Chem. V. Dehnke. Stellvertretend für die gesamte Werkstatt bedanke ich mich bei Herrn Paul Werner für die Anregungen zu den Versuchsaufbauten und exakte Arbeit beim Umbau der Messapparatur.

Allen Mitarbeitern des Institutes für Physikalische Chemie sei an dieser Stelle für freundliche Arbeitsklima und gute Zusammenarbeit herzlich gedankt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Kenntnisse</b>	<b>3</b>
2.1	Chemische Eigenschaften des Magnesiums	3
2.2	Korrosion der Magnesiumwerkstoffe	8
2.3	Schützende anorganische Schichten	12
2.4	Organische Beschichtungen	16
2.5	Korrosionsprozesse auf beschichteten Magnesiummaterialien	17
2.6	Selbstorganisierende ultradünne organische Schichten	19
2.7	Oberflächensensitive Methoden	21
2.7.1	Schwingquarzmikrowaage im Impedanzanalysemodus: akustische Modellierung	21
2.7.2	Reflektion-Adsorption Infrarotspektroskopie	25
2.7.3	Optische Methoden der Untersuchung von Korrosionsprozessen in Schichtsystemen	27
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>28</b>
3.1	Synthese und Charakterisierung der Haftvermittlermolekülen	28
3.1.1	Synthese der Phosphonsäuren	28
3.1.2	Synthese den Hydroxamsäuren	29
3.1.3	Synthese den Hydroxybisphosphonsäuren	30
3.1.4	Synthese den Phosphorsäuremonoalkylesters	30
3.2	Probenpräparation und Durchführung der Messungen	31
3.2.1	Tensiometrische Untersuchungen	31
3.2.2	RAS-FTIR – Messungen	31
3.2.3	Klebeversuche und Adhäsionstests	32
3.2.4	Fluoreszenzspektroskopische Messungen	33
3.2.5	Polymerbeschichtung	33
3.2.6	Rasterkraftmikroskopische (AFM) Messungen	34
3.2.7	Messungen auf Schwingquarzmikrowaage	34
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>38</b>

4.1 Auswahl der Magnesiumspezifischen Gruppen für Haftvermittlermoleküle .....	38
4.2 RAS-FTIR und gravimetrische Untersuchung der Adsorption von Haftvermittlermoleküle .....	43
4.2.1 Untersuchung der Adsorption monofunktioneller Moleküle .....	43
4.2.2 Untersuchung der Adsorption von bifunktionellen Haftvermittler .....	54
4.3 Untersuchung der Adhäsion in Polymer-Magnesium Schichtsystemen .....	62
4.4 Messungen mit Quarzmikrowaage .....	65
4.4.1 Gravimetrische Untersuchungen der Korrosionsprozesse in Schichtsystemen. ....	65
4.4.2 Änderung der viskoelastischen Eigenschaften des Schichtsystems in Korrosionsprozessen .....	68
4.4.3 Messung der inneren Spannung in den Schichtsystemen .....	78
4.4.4 Einfluss der Rauigkeit auf die Antwort der Quarzmikrowaage in Flüssigkeiten. ....	83
4.5 AFM-Untersuchungen an Schichtsystemen .....	86
4.6 Fluoreszenzspektroskopische und photometrische Untersuchungen .....	93
4.6.1 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen der Wasserdiffusion in den Schichtsystemen .....	93
4.6.2 Untersuchungen der pH unter der Polymerbeschichtung mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie und Photometrie .....	97
4.7 Vergleich der Ergebnisse, Diskussion der Versagensmechanismen in Magnesium/Polymer-Verbund und Ausblick .....	102
<b>5 Zusammenfassung .....</b>	<b>105</b>
<b>6 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>107</b>



# 1 Einleitung

Dank des hervorragenden Festigkeit/Gewicht Verhältnisses und der guten Produktionseigenschaften sind die Magnesiumlegierungen sowohl als ein leichtgewichtiger Ersatz für Stahl und Aluminium, als auch als ein steiferer und festerer Ersatz für viele Kunststoffmaterialien sehr attraktiv. Allerdings steht der breiten Anwendung der Magnesiumlegierungen ihre niedrige Korrosionsstabilität im Wege. Hohe Reaktivität des Magnesiums und seine Stellung in Spannungsreihe der Metalle erfordern einen besonders effektiven Korrosionsschutz und sorgfältige Isolierung der Magnesiummaterialien von allen anderen Gebrauchsmetallen [1]. Damit ist der Aufbau der effektiven Schichtsysteme aus Magnesiummaterialien und Polymeren nicht nur für Korrosionsschutz durch Polymerbeschichtungen von großer Bedeutung, sondern auch als eine mögliche Lösung für das Problem der Kontaktkorrosion durch das Verkleben der Magnesiumlegierungen mit den anderen Materialien zu sehen.

Trotz der in den letzten Jahren stets steigenden Anwendung der Magnesiumlegierungen in Metallbau, sind die Prozesse, die in der Magnesium/Polymer-Grenzschicht ablaufen, noch unzureichend untersucht. Die meisten existierenden Lösungen zum Aufbau beständiger Magnesium/Polymer-Schichtsysteme sind empirisch von den besser untersuchten Konstruktionsmetallen adaptiert [2] und basieren auf den anorganischen Zwischenschichten, meist auf Chromat- und Fluoridbasis, die eine Barriere für korrosive Stoffe und den Haftgrund für Polymerbeschichtungen darstellen. Ein erweitertes Verständnis der Prozesse in Magnesium/Polymer Schichtsystemen soll helfen, effektive Alternativen zu diesen wegen Einsatz von Chromaten und Fluoriden gesundheitlich- und umweltbedenklichen Verfahren zu finden.

Das Ziel dieser Arbeit besteht daher darin, die Prozesse, die bei der Herstellung und Funktion des Magnesium/Polymer Verbundes ablaufen und die Versagensmechanismen des Verbundes unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen, sowie die Parameter des Systems zu finden, deren Optimierung die mechanischen Eigenschaften und die Beständigkeit der Schichtsysteme effektiv verbessern kann. Als einer der Optimierungswege soll das Konzept von molekularen haftvermittelnden Schichten an Magnesium/Polymer Schichtsystemen angewendet werden. Das Konzept wurde schon erfolgreich auf anderen Metallen wie Eisen [3-5] und Aluminium [6-8] angewendet und basiert auf einer Schicht von bifunktionellen, organischen Molekülen, die durch ihre funktionellen Kopfgruppen eine definierte kovalente Anbindung an die Metalloberfläche oder eine Konversionsschicht auf der Metalloberfläche gewährleisten, und durch polymerspezifische Schwanzgruppen die kraftschlüssige Anbindung an die Polymerschichten sichern.

Als Basis für Haftvermittlerschichte soll die bei hohem pH erzeugte Konversionsschicht aus Magnesiumhydroxid angewendet werden, die eine schützende Wirkung aufweist [9], allerdings alleine eine ungeeignete Adhäsionsbasis für viele Polymerbeschichtungen darstellt. Zur Realisierung des Konzeptes sollen zusätzlich zu den Phosphonsäurekopfguppen, die sich in vorangegangenen Arbeiten als geeignet gezeigt haben [9], aber mit einem Patent [8] abgedeckt sind, auch anderen geeigneten

Kopfgruppen gefunden werden. Weiterhin sollen die bifunktionellen organischen Moleküle mit diesen Gruppen synthetisiert werden, deren zweite Funktion die Anbindung der handelsüblichen Polymere, wie zum Beispiel die Epoxyde und Polyurethane, an die Haftvermittlerschicht durch die Reaktion mit den reaktiven Gruppen der Polymere gewährleisten soll. Der Effekt der Haftvermittlerschichten auf die Eigenschaften des Schichtsystems soll untersucht werden.

Zur Untersuchung der Prozesse, die in den Schichtsystemen ablaufen, sollen sensitive und möglichst nichtdestruktive Untersuchungsmethoden eingesetzt werden, die den Zugang zu den Prozessen auf den Grenzflächen geben können. Die Komplexität der industriellen Beschichtungssysteme auf Magnesiumlegierungen soll zuerst auf das Wesentliche reduziert werden und die grundlegenden Zusammenhänge sorgfältig an den Modellsystemen mit dünnen Polymerschichten einfacher Zusammensetzung auf reinem Magnesium untersucht werden. Wo möglich, soll der Bezug auf die Magnesiumlegierungen erhalten werden.

Zur Untersuchung der Adsorptionsprozesse und der chemischen Reaktionen der Haftvermittlermoleküle auf den Oberflächen und zur Charakterisierung der Haftvermittlerschichten bieten sich die Reflektions-Absorption-FTIR-Spektroskopie, sowie Tensiometrie und Quarzmikrowägung an.

Die Versagensprozesse in den Schichtsystemen sollen mit Hilfe einer Kombination aus einander ergänzenden orts aufgelösten und integralen Methoden untersucht werden. Die Anwendung der Schwingquarzmikrowaage in Impedanzanalysemodus erlaubt neben der integralen gravimetrischen Information über die Adsorptions- und Korrosionsprozesse auch die Information über die Änderung der viskoelastischen Eigenschaften der Schichtsysteme in Korrosionsprozessen zu erhalten. Außerdem werden mittels Quarzmikrowaagen die Spannungen in Schichtsystemen untersucht. Die Rasterkraftmikroskopie wird zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie und deren Änderung in Korrosionsprozessen eingesetzt. Zudem sollen noch weitere nichtdestruktive optische Methoden zur Untersuchung der Wasserdiffusion und den Eigenschaften der Grenzflächen unter der Polymerbeschichtung eingesetzt werden. Die Adhäsionsuntersuchungen an Schichtsystemen sollen den Bezug auf die technisch relevanten makroskopischen Eigenschaften der Systeme liefern.

In vorliegender Arbeit werden, nach der Zusammenfassung des existierenden Wissens über die Eigenschaften der Magnesiummaterialien und Prozesse in den Polymer/Metall-Verbundsystemen, die Untersuchungsmethoden und experimentelle Vorgehensweise beschrieben. Im darauf folgenden Ergebnisteil wird zuerst die Herstellung und Charakterisierung der Haftvermittlerschichten auf Magnesium beschrieben und anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchung von Versagensmechanismen in Verbundsystemen und des Einflusses der Haftvermittlerschichten dargestellt.



## 2 Stand der Kenntnisse

In diesem Kapitel wird das vorhandene Wissen über Eigenschaften des Magnesiums, Oberflächenreaktionen des Magnesiums und Magnesiummaterialien und Aufbau der Schichtsysteme auf Magnesium zusammengefasst. Zuletzt werden die angewendeten Untersuchungsmethoden wie Quarz-mikrowaagen-Methode, Reflektion-Absorption-Spektroskopie, photometrische und fluoreszenzspektroskopische Methoden beschrieben.

### 2.1 Chemische Eigenschaften des Magnesiums

#### *Reaktion von Magnesium mit Sauerstoff:*

Kristallstruktur: hexagonale Kugelpackung, Gitterkonstanten  $a_0 = 3.20927\text{\AA}$ ,  $c_0 = 5.21033\text{\AA}$  in der Raumgruppe  $D_{6h}^{17}$  mit den Atomkoordinaten  $(0, 0, 0)$  und  $(1/3, 2/3, 1/3)$  mit  $z = 2$ . Dichte:  $1.74\text{ g/cm}^3$ . Schmelzpunkt des reinen Magnesiums:  $651^\circ\text{C}$ .

Magnesium reagiert sehr schnell mit Sauerstoff mit Bildung eines Oxides [10]:



Eine dünne Oxidschicht bildet sich innerhalb kürzester Zeit auf einer freigelegten Magnesiumoberfläche im Kontakt mit trockener Luft und schützt die Oberfläche vor weiteren Oxidation. Die Reaktion ist stark exotherm und, wenn genug Oberfläche vorhanden ist, führt die Reaktionswärme zum Schmelzen des Magnesiums, Freilegung weiterer Metalloberfläche und weiteren Oxidation. So brennen die dünnen Magnesium-Späne an Luft, und Giessen des Magnesiums nur unter inerten Atmosphäre möglich.

Die weitere Oxidation bei Raumtemperatur wird wahrscheinlich dadurch gehemmt, dass Sauerstoffdiffusion zur Metalloberfläche durch die Oxidschicht stark verlangsamt wird. Die Schichtdicke des Oxides auf reinem Magnesium nach einer Minute an Luft bei Raumtemperatur beträgt etwa 3 nm, erreicht dann etwa 5.5 nm und bleibt praktisch konstant auch nach 7 Jahren [11].

Allgemein für sehr viele Metalloxide gelten die Regeln von Pilling und Bedworth [12], wonach eine schützende dichte Oxidschicht zu erwarten ist, wenn das Volumen der Elementarzelle des Oxides größer ist, als das vom Metall. Das kann anhand des Pilling-Bedworth Verhältnisses beurteilt werden:

$$P = \frac{M_{\text{Ox}} \rho_{\text{Me}}}{M_{\text{Me}} \rho_{\text{Ox}}} \quad (2.2)$$

$\rho_{\text{Me}}$ ,  $\rho_{\text{Ox}}$  – Dichte des Metalls und Metalloxides,  $M_{\text{Me}}$  – Atomgewicht des Metalls,  $M_{\text{Ox}}$  – Molmasse des Oxides.

An einer Reihe der Metalle konnte gezeigt werden, dass wenn  $P$  größer als 1 ist, die Oxidschicht eine passivierende Wirkung hat, Metalle mit  $P < 1$  bilden dagegen keine passivierende Oxidschichten [13].

Das Pilling-Bedworth-Verhältnis von Mg/MgO mit Dichte von Mg  $1.74\text{ g/cm}^3$  und Dichte von MgO von  $3.58\text{ g/cm}^3$  beträgt 0.81 und die schützende Wirkung der Oxidschicht ist nicht allein durch Volumenverhältnis zu erklären.

Es ist bekannt, dass sehr dünne Oxidschichten, die sich während der Oxidation bilden, durchaus kompakt, und porenfrei werden können auch wenn Pilling-Bedworth-Verhältnis anderes vorhersagt. Wesentliche Rolle spielt dabei die plastische Verformung des Metalls und Oxides [14].

Das Magnesiumoxid kristallisiert normalerweise in der NaCl-Struktur in der Raumgruppe  $O_h^5$  (Fm3m) mit  $a_0=4.2112 \text{ \AA}$  und den Atomkoordinaten für  $Mg^{2+}$ : (0,0,0) und  $O^{2-}$  (1/2,1/2,1/2). Die Untersuchungen der dünnen Oxidschicht auf Magnesium haben aber gezeigt, dass das Kristallgitter nicht kubisch, sondern hexagonal ist [15]. Damit kann wahrscheinlich die Bildung der dichten schützenden Schicht erklärt werden. Dies gilt aber wahrscheinlich nur für eine sehr dünne Magnesiumoxidschicht, es wurde auch beobachtet, dass die Fehlanpassung der Kristallstruktur des Oxides zur Rissbildung führt [16].

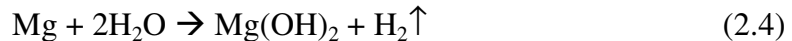
In Anwesenheit von Wasser ist Magnesiumoxid thermodynamisch instabil und reagiert damit mit Bildung des Magnesiumhydroxides:



Magnesiumhydroxid hat das Pilling-Bedworth-Verhältniss von 1.77 und ist damit in der Lage die Oxidschichten durch seine Bildung aufzubrechen [17].

### ***Reaktionen von Magnesium mit Wasser:***

Die Reaktion von Magnesium mit Wasser ist etwas komplexer, die Brutto-Reaktion von Magnesium mit Wasser ist [10]:



Wobei neben direkter Reaktion auch noch die Bildung von Magnesiumoxid und Magnesiumhydrid und deren Reaktion mit Wasser zum Magnesiumhydroxid stattfindet [18]. Das Magnesiumoxid ist mittels XPS in Produkten der Reaktion von Magnesium mit Wasser nachgewiesen worden [11,19,20,], und als Mechanismus der Bildung wird eine vollständige Dissoziation von adsorbiertem Wasser vorgeschlagen [21]:



Die Reaktion von Magnesium mit Wasser kann in Halbzellenreaktionen zerlegt werden, die entsprechenden Standartpotentiale sind dem [22] entnommen. Die Anodische Halbreaktion:



In der Spannungsreihe der Metalle ein Standartpotenzial von -2,37, ist damit das unedelste Gerbrauchsmetall. Im Kontakt mit allen anderen Metallen bildet Magnesium eine Anode und reagiert zum Magnesiumhydroxid nach Gleichung 2.5.

Kathodische Halbreaktion:



In der Praxis wird aber meist das Standartpotenzial von etwa -1.5V gemessen, was darauf zurückzuführen ist, dass auf dem Magnesium sich eine Schicht vom Magnesiumhydroxid bildet.

Die kathodische Reaktion der Sauerstoffreduktion:



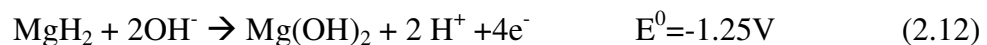
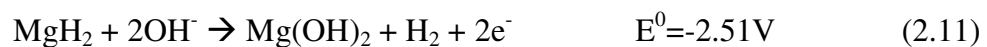
die bei anderen Metallen eine wichtige Rolle spielt, spielt nach [23] im Falle des Magnesiums nur bei kleinen anodischen Strömen und in gut belüfteten Lösungen eine Rolle. Baril und Pebere [24] haben allerdings auf reinem Magnesium in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen gezeigt, dass die etwas höheren anodischen Ströme in belüfteten Lösungen auf Anwesenheit des Kohlenstoffdioxides zurückzuführen sind und Sauerstoff keinen Einfluss auf die Korrosion des Magnesiums hat.

Obwohl elektrochemischer Mechanismus in der Reaktion mit Wasser eine entscheidende Rolle spielt [23], ist das Magnesium chemisch so aktiv, dass neben elektrochemischer Korrosionsreaktion noch eine chemische Korrosion stattfindet, so dass der Gesamtkorrosionsstrom kleiner ist als man aus dem tatsächlichen Massenbetrag ausrechnen kann. Bei den meisten Metallen kommt ein positiver Differenzeffekt vor, der darin besteht, dass die Oxidationszahl des gelösten Metalls mit steigenden Stromdichten zunimmt und dem erwarteten stöchiometrischen Wert nähert. Im Falle des Magnesiums nimmt die Oxidationszahl mit steigenden Stromdichten ab [25,26]. Als mögliche Ursachen werden die Desintegration des Magnesiums und Bildung des Magnesiumhydrids und monovalenten Kationen vermutet.

Magnesiumhydridbildung wurde von Nazarov et al. [27] mittels Wasserstoffanalyse und differentieller Thermischen Analyse und von Brun [28] nachgewiesen.



Die Reaktion ist thermodynamisch durchaus wahrscheinlich, jedoch reagiert Magnesiumhydrid sehr schnell mit Wasser und wird nur dann in den Produkten gefunden, wenn die Bildungsgeschwindigkeit größer ist als die Reaktionen der Zersetzung:



Die Mechanismen der Hydridbildung sind bis heute noch unklar, nach Nazarov ist sie nur unter depolarisierendem Einfluss von Chloridionen stattfinden.

Da Magnesiumhydroxid ein Hauptprodukt der Reaktion von Magnesium in wässrigen Medien ist, werden hier seine Eigenschaften näher betrachtet.

Magnesiumhydroxid kristallisiert in einer  $\text{CdI}_2$ -Schichtgitterstruktur in der Raumgruppe  $D_{3d}^3$  [29] mit hexagonal dichtesten Packung der  $\text{OH}^-$  Ionen. Jede zweite Ebene mit Oktaederlücken ist mit  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen besetzt. Die Schichten in dieser Struktur:



sind miteinander durch Wasserstoffbrückenbindungen O-H...O verbunden und damit ist eine relativ einfache Spaltung der Brucit-Kristalle in der Schichtebene möglich [15].

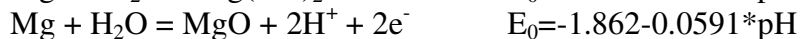
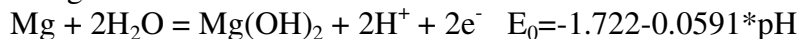
Mit der Dichte von 2.36, hat das Magnesiumhydroxid ein Pilling-Bedworth-Verhältnis von 1.71.

Die Löslichkeit von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  im Wasser unterscheidet sich für zwei Formen des Hydroxides. Die so genannte labile Form, die durch chemische Reaktionen des Magnesiums, Magnesiumoxides oder durch Fällung mit starken Laugen entsteht, löst sich im Wasser bei 18°C bis zur Konzentration von  $6.5 \cdot 10^{-4}$  mol/L und die andere, so genannte Stabile Form die durch umkristallisieren der labilen Form in  $\text{Mg}^{2+}$ -haltiger Umgebung ist weniger löslich ( $2.2 \cdot 10^{-4}$  mol/L) [30].

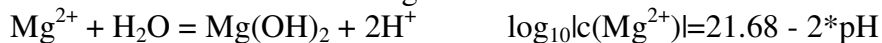
Die Stabilität des Magnesiums und Magnesiumhydroxides kann anhand des Pourbaix-Diagramms abgeschätzt werden, die man in der Abb. 2.1 sieht.

Grenzlinien stellen folgende Reaktionen dar:

Phasengrenzlinie 1: Stabilität des Metalls



Grenzlinie 2: Löslichkeit der Magnesiumsalze



Grenzlinie 3: Standardpotenzial

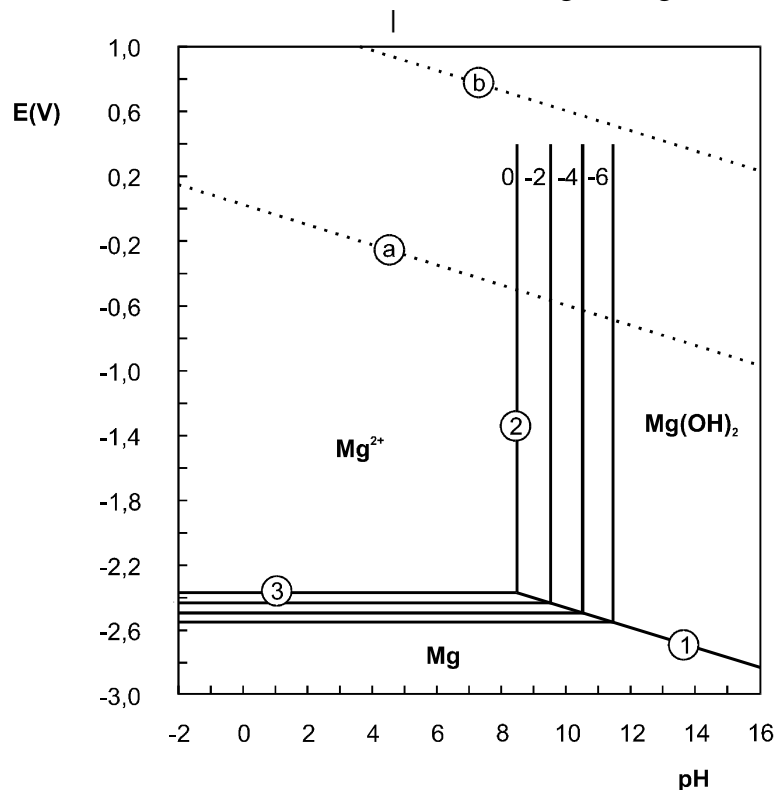


Abb. 2.1. Potential-pH Gleichgewichtsdiagramm für das System Magnesium-Wasser bei 25 °C [31].

Die Linie (a) stellt das Wasserstoffpotential, unter dessen eine elektrochemische Reaktion mit Wasserstoffreduktion stattfindet. Unterhalb der Linie (b) ist entsprechend die Oxidation durch Luftwasserstoff möglich.

Oberhalb der Grenzlinie 3, welche das Standardpotenzial des Magnesiums in Abhängigkeit der Magnesiumionen-Konzentration darstellt, und links von der Grenzlinie 2, die Löslichkeitsgleichgewicht der Magnesiumsalze darstellt ist das Magnesium nur in Form seines  $Mg^{2+}$ -Ions stabil, unterhalb der Linie 3 und der Linie 1, die das Gleichgewicht der Metalloxidation darstellt ist das Magnesium als Metall stabil, und rechts von der Linie 2 und oberhalb der Linie 1 ist Magnesium in Form seines Hydroxides stabil. Mit dem isoelektrischen Punkt von  $pH=12$  kann das Magnesiumhydroxid nicht deprotoniert und dadurch ionisiert werden. Dank der Stabilität des Magnesiumhydroxides sind auch das Magnesium und seine Legierungen in alkalischen Medien bemerkenswert stabil [32,33].

### ***Eigenschaften der Magnesiumsalze und der anderen Magnesiumverbindungen:***

Obwohl für das Verhalten des Magnesiums in Schichtsystemen im Wesentlichen seine Reaktionen mit Sauerstoff und Wasser wichtig sind, können auch Eigenschaften seiner Salze und Organischen Verbindungen für den Aufbau und Stabilität der Schichtsysteme von Bedeutung sein. Diesbezüglich ist bekannt, dass die meisten Magnesiumsalze wasserlöslich [22], und die meisten Magnesiumorganyle wasserempfindlich [34] sind. Zu den unlöslichen Salzen des Magnesiums gehören: Fluoride ( $MgF_2, NaMgF_3$ ), Arsenate, Borate, Chromite, Chromate, Orthophosphate, Pyrophosphate, Silicate, Wolframate.

## 2.2 Korrosion der Magnesiumwerkstoffe

### *Magnesiumlegierungen :*

Wegen ungenügenden mechanischen Eigenschaften des reinen Magnesiums wird es als Konstruktionsmetall ausschließlich in Form seiner Legierungen mit anderen Elementen verwendet. Aluminium wird zur Verbesserung der Festigkeit zulegiert, Zink zur Verbesserung der Festigkeit und Zähigkeit, Zirkon ist ein sehr effektiver Zusatz für Kornverfeinerung der Legierungsstruktur und Erhöhung der Thermostabilität. Lithium wird in größeren Mengen zur Dichtereduzierung zulegiert. Die Seltenen Erden ermöglichen die Herstellung von den Legierungen mit amorpher Struktur.

Einige Legierungselemente, wie Mangan, zum Beispiel, werden zur Verbesserung des Korrosionsverhaltens eingesetzt. Der Einfluss von Legierungselementen auf das Korrosionsverhalten der Legierungen ist noch nicht bei allen Elementen verstanden, außerdem wird das Korrosionsverhalten der meisten Standardlegierungen zum größten Teil durch Eigenschaften des Magnesium bestimmt. Im weiteren, bei der Betrachtung der Korrosionsprozesse auf Magnesiumwerkstoffe, werden auch die Besonderheiten der verschiedenen Legierungen, soweit vorhanden, erwähnt.

### *Atmosphärische Korrosion des Magnesiums und Magnesiumlegierungen:*

Das Korrosionsverhalten von Magnesiumbauteilen in der Atmosphäre hängt vor allem von der Luftfeuchtigkeit und Zusammensetzung der Luft. Bei 9.5% relativer Luftfeuchtigkeit weisen weder Magnesium noch seine Legierungen erkennbare Formen der Korrosion auf. Bei 30% Luftfeuchtigkeit wird nur geringe Korrosion beobachtet und die Luftfeuchtigkeit von 80% kann zu erheblicher Korrosion der Bauteile führen [35]. Unter dem Einfluss der in Luft enthaltenden  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  und Luftfeuchtigkeit bilden sich zusätzlich zu dem Magnesiumoxid noch Nesquehonit ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Landsfordit ( $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) und Hydromagnesit ( $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $5\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) und wasserlösliche Magnesiumsulfat Hydrate. Im Falle der Magnesiumlegierungen mit hohem Aluminiumanteil reichert sich das Aluminium während der Oxidation auf der Oberfläche an, wobei teilweise etwas bessere Korrosionsbeständigkeit der Magnesium-Aluminium Legierungen darauf zurückzuführen ist [36]. Auf einer aluminiumhaltigen AZ31B-Legierung bilden sich, zum Beispiel, größtenteils Hydromagnesit und Hydrotalcit ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), wobei das letztere eine Schutzwirkung aufweist.

Insgesamt werden die meisten Magnesiumlegierungen in Landluft als korrosionsbeständig eingestuft, in Industrieluft (mit erhöhtem Schwefeldioxidgehalt) und in Seeluft (mit hohem Salzgehalt) – als geringer beständig bezeichnet. Die atmosphärische Korrosion mehrerer Legierungen wurde im Freibewitterungstest (3 Jahre, alle drei Luft-Typen) untersucht [37]. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt der Legierung stieg die Korrosionsbeständigkeit an, aber nur in geringem Maße, außerdem wurde bei Legierungen mit überschrittenem zulässigem Eisenanteil keine merkliche Erhöhung der Abtragsrate festgestellt. Die Eisenphasen werden wahrscheinlich nur bei einem erhöhten Elektrolytangebot in wässrigen Lösungen kathodisch aktiv. Mit aufs

Jahr bezogenen Abtragsraten in Industrieluft von 17-38  $\mu\text{m}/\text{Jahr}$  liegen die Magnesiumlegierungen zwischen Aluminiumlegierungen und milden Stähle. Diese Abtragsraten sind für dickwandige Bauteile noch zulässig. Für Bleche aus Magnesiumlegierungen unter Atmosphäreneinfluss ist ein zusätzlicher Schutz erforderlich.

### ***Korrosion der Magnesiumwerkstoffe in wässrigen Medien:***

Korrosion von Magnesiumwerkstoffe in wässrigen Medien verläuft zum größten Teil nach einem elektrochemischen Mechanismus (Gl. 2.6, 2.7). Dabei kann sich die Korrosionszelle sowohl mikroskopisch an der Oberfläche der Legierung zwischen Körnern verschiedener Zusammensetzung ausbilden, als auch makroskopisch zwischen Bauelementen aus Magnesium und einem anderem Metall. Die Tabelle 2.1 zeigt die Standartpotentiale einiger Legierungselemente und Gebrauchsmetalle.

**Tabelle 2.1. Elektrodenpotentiale von Magnesium und einigen Legierungselementen [38].**

<b>Elektrode</b>	<b><math>E_{\text{Me/Me}^{z+}}^0</math></b>
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2.37
Al/Al <sup>3+</sup>	-1.66
Ti/Ti <sup>2+</sup>	-1.63
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0.763
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0.44

Magnesium ist das unedelste der Gebrauchmetalle und bildet mit seinem Standartpotenzial von -2.37V in Kombination mit anderen Metallen in jedem Fall die Anode [38]. So ein niedriges Standartpotential ist die Ursache für starke galvanische Korrosion des Magnesiums in Kontakt mit edleren Konstruktionsmetallen, sowie starke lokale galvanisch verursachte Korrosion auf der Legierungsoberfläche, wo edlere intermetallische Phasen die Rolle der lokalen Kathoden übernehmen und verstärkte Korrosion der Magnesiummatrix bewirken. Die Korrosionsbeständigkeit der Magnesiumlegierungen in Elektrolyten hängt somit in erster Linie vom Gehalt der Schwermetalle. Schon die kleinste Verunreinigung durch edlere Elemente, wie z.B. Eisen, Kupfer oder Nickel führt zur drastischen Beschleunigung der Korrosionsreaktionen [39, 16]. Die Entwicklung der hochreinen Legierungen in 80-er Jahren war einer der wichtigsten Durchbrüche in der Magnesiumtechnologie. Die herkömmliche hochreine Magnesiumlegierung AZ91D (150 ppm Cu, 10 ppm Ni und 40 ppm Fe) hat praktisch die gleiche Korrosionsbeständigkeit wie einige häufig verwendete Aluminiumlegierungen, wobei eine noch reinere Sonderlegierung AZ91UX (10 ppm Cu, 10 ppm Ni, 15 ppm Fe) im Salzsprühnebeltest einen um achtfache verringerten Abtragswert erzielt [40].

Außer elektrochemischen Potentiale der gebildeten Korrosionszellen werden die Korrosionsprozesse von Zusammensetzung und Morphologie der Oberfläche und entstehenden Korrosionsprodukte beeinflusst. So wenn, zum Beispiel, die  $\beta$ -Phase ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) in aluminiumhaltigen Legierungen bereichsweise vorkommt, und der Abstand zwischen den einzelnen Anhäufungen groß ist, wirkt sie wegen ihres höheren Korrosionspotentials kathodisch und führt zur verstärkten Korrosion der unedleren

Magnesiummatrix [41]. Ist aber die  $\beta$ -Phase im Gefüge gelöst, vereint sie das Passive Korrosionsverhalten von Aluminium in neutralen Medien und von Magnesium in alkalischen Medien und wirkt als eine Korrosionsbarriere [42,43].

Im Falle der Magnesium-Lithiumlegierungen, wirkt noch unedleres Lithium nicht nur als kathodischer Schutz sondern bewirkt auch dynamische Alkalisierung der Oberfläche durch entstehendes Lithiumhydroxid. Die Alkalisierung der Oberfläche verlangsamt die Korrosion, da das Magnesium in alkalischen Medien durch Magnesiumhydroxid geschützt und korrosionsstabil ist [44,45].

Das Mangan in Legierungen hat auch einen kombinierten Einfluss auf das Korrosionsverhalten. Zum einen bewirken die Manganzusätze die Bildung von eisenhaltigen intermetallischen Phasen Al-Mn-Fe, die mit Magnesiummatrix galvanisch verträglicher sind, als eisenhaltige Phasen ohne Mangananteil [43], und, zum anderen hemmt das Mangan durch seine hohe Wasserstoffüberspannung die kathodische Reaktion [2].

Die Legierung des Magnesiums mit Erdmetallen wurden in [46] untersucht. Die höhere Korrosionsbeständigkeit dieser Legierungen wird damit erklärt, dass die Erdmetalle nicht nur wegen ihres noch niedrigeren Elektrodenpotentials als kathodischer Schutz wirken, sondern die Anreicherung der Randschichten mit Aluminium fördern, die Gleichmäßigkeit der Aluminiumverteilung in der Randschicht erhöhen und Bildung einer passiven Randschicht aus intermetallischen Verbindungen von Aluminium, Magnesium, Mangan, Erdmetall begünstigen.

Trotz des Einflusses der Legierungselemente bleibt das Magnesiumhydroxid Hauptprodukt der Korrosionsprozesse auf Magnesiumwerkstoffen und seine Eigenschaften und Morphologie haben entscheidenden Einfluss auf das Korrosionsverhalten und Verhalten in Verbundsystemen. Wegen seiner niedriger Löslichkeit in Wasser und hohem Pilling-Bedworth-Verhältnis von 1.77 sollte die Magnesiumhydroxid-Schicht eine korrosionsschützende Wirkung haben, diese ist aber bei der, unter normalen Bedingungen gebildeter Magnesiumhydroxid-Schicht eher schwach, was wahrscheinlich an Morphologie dieser Schicht liegt.

Die Morphologie der Korrosionsprodukte auf Magnesium wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht [47,48]. Es konnte gezeigt werden, dass im Kontakt mit Wasser auf Magnesium eine etwas ungewöhnliche Struktur entsteht, die aus einer relativ dichten Magnesiumhydroxid-Schicht, die sich unter natürlichen Oxidhaut bildet, und einer dicken Magnesiumhydroxid-Schicht die auf der Oxidschicht wahrscheinlich durch Fällung aus der übersättigten Lösung entsteht. Die dickere obere Magnesiumhydroxidschicht weist eine plattenförmige Struktur auf, mit senkrechten zur Oberfläche Orientierung der Plättchen. Durch Kühlung im flüssigen Stickstoff konnte das Problem der Zersetzung von Magnesiumhydroxid im Elektronenstrahl gelöst werden, und mittels EDX (energy dispersive analysis of emitted x-rays) konnte die Zusammensetzung der Schichten bestimmt werden [49].

Mittels Rasterelektronenmikroskopie konnten auch Kirk und Vermilyea [50] die Plattenförmige Struktur der Schicht von Korrosionsprodukten finden und mittels IR-Spektroskopie als Magnesiumhydroxid identifizieren.



Als mögliche Ursachen zur plattenförmigen Struktur mit vielen Rissen werden die Wasserstoffbildung oder eine Kombination aus hohem Pilling-Bedworth-Verhältniss und basale Spaltbarkeit der Magnesiumhydroxid-Kristalle vermutet [1]. Diese Rissbildung legt immer wieder die Metalloberfläche frei, was weitere Korrosion ermöglicht und zur Bildung dicker, grobkristalliner, krümeliger Schicht führt.

Einen starken Einfluss auf die schützenden Eigenschaften der Korrosionsprodukte auf Magnesiummaterialien hat auch die Zusammensetzung des Korrosionsmediums. Die Anionen, die mit Magnesium schwerlösliche Salze oder Komplexe bilden, wie z.B. Fluorid oder Phosphat können die Schutzfunktion verbessern, und die Anionen oder Verbindungen, die mit Magnesium wasserlösliche Salze oder Komplexe bilden können wie z.B.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Karbonat [10], Ammoniak und Amine [51, 52] beeinflussen die Barrierefunktion der Magnesiumhydroxid-Schicht negativ.

Chloridionen haben einen besonders starken negativen Einfluss auf die Stabilität des Magnesiums und in wässriger Lösung nicht nur durch Bildung wasserlösliche Komplexe, sondern auch durch Bildung von Magnesiumhydrid [29,27]. In stark chloridhaltiger Lösung wurde von Brun et al. [28] und Brossard et al. [53] auf Magnesium ein Produkt der Zusammensetzung  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2$  gefunden. Für den Aufbau der Magnesium-Polymerschichtsystemen ist daher wichtig, die Anwesenheit der Chlorid-Ionen in der Grenzfläche mit Magnesium soweit wie möglich auszuschließen.

Die Korrosionsbeständigkeit der Legierungen in Elektrolyten wird meist in Salzsprühnebel-Test nach ASTM B117 geprüft. Dieser Test mit wässrigem Natriumchlorid soll die Verhältnisse auf winterlichen Strassen und in der Meeresnähe simulieren [37]. In diesem Test haben die gängigen Magnesiumlegierungen in hp-Qualität (High Purity) die Abtragsraten von 0.11 bis 0.35 mm/Jahr gezeigt. Die Abtragsrate des reinen Magnesiums in Salzwasser ist im Bereich von 0.3 mm/Jahr. Damit übersteigt die Beständigkeit der kommerziellen Legierungen die Beständigkeit des reinen Magnesiums nur unerheblich [1].

Obwohl die Korrosionsbeständigkeit der hochreinen Legierungen des Magnesiums in den letzten Jahren wesentlich verbessert wurde, ist die Anwendung der schützenden Beschichtungen in meisten Fällen immer noch notwendig, insbesondere da, wo das Aussehen der Bauelemente wichtig ist, oder wo Magnesium in Kontakt mit anderen Metallen kommt [26].

Der schützende Effekt der Beschichtungen setzt sich aus mehreren Faktoren zusammen [54]. In erster Linie wird der direkte Kontakt der chemisch aktiven Metalloberfläche mit korrosiven Medien unterbunden, indem die Beschichtung eine Diffusionsbarriere für die korrosiven Substanzen (meist Wasser, Sauerstoff, korrosionsfördernde Ionen, und aggressive Verbindungen) darstellt. Außerdem kann durch Beschichtung die chemische Aktivität der Metalloberfläche gesenkt werden, indem die aktiven Reaktionszentren blockiert werden. Die Beschichtung kann auch auf der Metalloberfläche durch freisetzen bestimmter Substanzen die Bedingungen herstellen, wo das zu schützende Metall stabil ist. Durch Beschichtung können die elektrochemischen Reaktionen auf der Metalloberfläche beeinflusst werden, indem die Wasserstoffüberspannung erhöht wird, und die kathodische Teilreaktion dadurch gehemmt, oder sogar die Anordnung elektrochemischen Teilreaktionen auf der

Metalloberfläche geändert werden, so dass die anodische Reaktion nicht auf dem geschützten Metall, sondern auf einem Bestandteil der Beschichtung ablaufen (kathodischer Schutz durch Metallschichten, leitfähige Polymere oder spezielle Pigmente).

Für effektiven Korrosionsschutz sollte die Beschichtung möglichst viele von diesen Faktoren gleichzeitig einsetzen, außerdem ist jegliche Beschichtung nur dann wirksam, wenn der Verbund zwischen Beschichtung und der Oberfläche erhalten bleibt, auch dann, wenn die Beschichtung teilweise beschädigt ist. Es ist praktisch unmöglich alle diese Bedingungen in einer Schicht zu erfüllen, deswegen werden in der Praxis für dauerhaften Korrosionsschutz fast ausschließlich komplexe, mehrschichtige Systeme angewendet.

Für Stahlblech in Automobilindustrie besteht ein übliches Beschichtungssystem aus einer kathodisch schützenden Zink-Schicht, einer anorganischen Schicht auf Phosphatbasis, die vor allem für die bessere Haftung der Polymerbeschichtung eingesetzt wird, einer dünnen kathodisch abgeschiedenen Epoxy-Polymerschicht mit antikorrosiven Pigmenten, einer Polymerbeschichtung zur Farbgebung und einer Klarlackschicht [54].

Eine sehr ausführliche Übersicht der Beschichtungen für Magnesiumwerkstoffe ist in [2] zu finden. Wie auch im Falle anderen Gebrauchsmetalle stellen die Polymerbeschichtungen auch auf Magnesiumwerkstoffen oft eine unzureichende Barriere für Diffusion der korrosiven Stoffe dar und haften ungenügend direkt auf der Metalloberfläche, die chemisch zu aktiv ist und schnell sich in ein alkalisches Magnesiumhydroxid umwandelt. Wegen ihrer hohen Durchlässigkeit für Wasser und thermodynamischen Instabilität stellt die dünne natürliche Oxidschicht auch keine geeignete Basis für Polymerbeschichtungen dar. Deswegen werden die Polymerbeschichtungen in der Praxis nur auf anorganische Zwischenschichten verschiedener Natur aufgebracht, die eine zusätzliche Barriere-Funktion erfüllen, korrosionsinhibierende Wirkung haben und einen geeigneten Haftgrund für Polymerschichten bieten können [2]. Im Folgenden werden diese anorganischen Zwischenschichten sowie die organischen Polymerbeschichtungen für Magnesiumwerkstoffe kurz zusammengefasst.

## 2.3 Schützende anorganische Schichten

Die anorganischen Zwischenschichten können je nach Herstellungsart in vier Gruppen unterteilt werden: Konversionsschichten und anodische Schichten, abgeschiedene Metallschichten und Beschichtungen die aus der Gas-Phase aufgebracht werden. Chemische Konversionsschicht ist eine Schicht die durch teilweise Umwandlung der Oberfläche entsteht und schützende und adhäsionsfördernde Wirkung besitzt. Die Konversionsschichten entstehen in einem komplexen Zusammenspiel von Metallauflösung, Redoxvorgängen, Neutralisation, Keimbildung und Kristallisation während der Behandlung der Oberfläche mit einer wässrigen Reaktionslösung. Wenn während der Behandlung noch elektrochemische Prozesse (Anodisierung und/oder elektrochemische Abscheidung) ablaufen, spricht man von einer elektrochemischen Konversionsschicht.

Die Beschichtung des Magnesiums mit anderen Metallen gilt als eine technologische Herausforderung, vor allem wegen seiner hohen chemischen Aktivität und seines niedrigen Elektrodenpotentials. Bei der beschädigten Metallbeschichtung setzt in Elektrolyten sofort galvanische Korrosion an, die zu sehr schnellem Abbau des Materials führt. Es wurde noch keine Metallbeschichtung für Magnesium entwickelt, die in Meeresluft oder Salzsprühnebel einen wirksamen Schutz bietet, was zum Beispiel die Anwendung der Metallbeschichtungen in Automobilindustrie praktisch ausschließt [2].

Anorganische Beschichtungen aus der Gas-Phase können in verschiedenen Verfahren aufgebracht werden – thermisches Bedampfen, PVD, CVD, Lasertechniken, Diffusionsbeschichtungen. Es wurden, zum Beispiel, diamantähnliche Kohlenstoffschichten für verbesserte Verschleißigenschaften mittels CVD aufgebracht [55] oder die Beschichtungen von Magnesiumwerkstoffen mit besonders reinem Magnesium oder Magnesiumlegierungen [56], die die Korrosionsbeständigkeit der weniger beständigen Legierungen auf das Niveau von reinem Magnesium bringen können. Es wurden auch die Oxide verschiedener Metalle und Siliziumoxid aufgebracht oder die Oberfläche der Legierungen mit Aluminium angereichert. Allerdings haben alle diese Methoden einige Nachteile: sehr hohe Kosten wegen hohen Energieverbrauches und Investitionen, Schwierigkeiten mit der Beschichtung auf Bauteilen komplexer Geometrie. [2]

Also es werden hier nur chemische Konversionsschichten und anodische Schichten näher betrachtet.

## **Chemische Konversionsschichten**

### **Fluoride**

Fluoridschichten basieren auf der chemischen Reaktion des Magnesiums und Magnesiumhydroxides mit fluoridhaltigen Chemikalien unter Bildung einer kristallinen Magnesiumfluoridschicht  $MgF_2$ , die gegen Wasser und wässrigen Korrosionsmedien sehr stabil ist und ein ausgezeichneter Korrosionsschutz bietet [33, 68]. Es gibt zahlreiche Methoden mit verschiedenen Bad-Kompositionen, die die Schutzwirkung der Deckschichten aus Magnesiumfluorid ausnutzen [57]. Verschiedene Fluoride werden auch sehr oft in die Lösungen für Chromatierung und Anodisierung zugesetzt. In Konversionsschichten wird neben  $MgF_2$  noch  $NaMgF_3$  gefunden [58].

### **Chromate**

Die Chromatierung ist eine der ältesten Oberflächenbehandlungsmethoden für Magnesium. In salpetersauren chromat- und dichromathaltigen Lösungen scheidet sich auf der Metalloberfläche eine Schicht aus Chrom(III)-Oxid und Magnesiumchromat. Chemische Konversionsschichten auf Chromatbasis werden üblicherweise nur als haftvermittelnde Schichten eingesetzt und besitzen ohne nachfolgenden Polymerbeschichtung nur sehr geringe Schutzwirkung auf Magnesium [59].

Die Chrom- und Fluorverbindungen werden aus Umweltschutz- und Arbeiterschutzgründen in letzter Zeit stark kritisiert und ein vollständiges Verbot wird schon diskutiert. Es besteht eindeutig Bedarf in Entwicklung der neuen Oberflächenbehandlungsverfahren ohne Einsatz der Chromate und Fluoride.

### **Phosphate**

Die Phosphatierung der Magnesiumwerkstoffe ist keine wirkliche Alternative für die Chromatierungsverfahren. Die schützende und adhäsionsfördernde Wirkung der Phosphatschichten auf Magnesium ist deutlich schlechter, als die von Chromatierungsschichten. Direkte Abscheidung der Magnesiumphosphate auf Magnesiummaterialien bereitet viele Probleme [33], vermutlich wegen hoher Bildungsenthalpie des  $\text{Mg}_3(\text{PO}_3)_2$ . Die Abscheidung der Zinkphosphate auf der Magnesiumoberfläche [60] oder Phosphat-Permanganat-Behandlung [61] wären mögliche Alternativen. Die höhere chemische Aktivität des Magnesiums bewirkt auch, dass ein großtechnischer Einsatz der Phosphatierungstechnologien schwierig wird, wegen schneller Korrosion des Magnesiums in Phosphatierungs-Lösungen.

### **Andere chemische Konversionsschichten in Entwicklung**

Die Behandlung der Magnesiumoberfläche mit permanganathaltigen Lösungen ergibt die amorphen Schutzschichten, bestehend aus amorphen Magnesiumoxid-Hydroxid, Oxiden des Magnesiums und Mangans und Magnesiumhydroxid. An aluminiumhaltigen Legierungen enthält die Konversionsschicht noch Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide und Spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Die Permanganat-Konversionsschichten zeigen den mit Chromatschichten vergleichbaren Korrosionsschutz [62,63,64]. Allerdings befinden sich die Permanganat-Konversionsschichten in Entwicklung, und sind nicht in großtechnischem Maßstab realisiert.

Rudd et al. [65] haben die korrosionsschützende Wirkung der Konversionsschichten aus Seltenen Erden untersucht. Die Schichten wurden durch Eintauchen in wässrige Lösungen der Salze von Zerkon, Lanthan und Praseodym hergestellt. Die schützende Wirkung ist auf die Bildung der Mischoxide von Magnesium und Seltenen Erden zurückzuführen.

Gonzalez-Nunez et al. berichten von einer Konversionsschicht aus  $\text{MgSnO}_3$ , die durch die Behandlung der Magnesiumlegierung ZC71 mit Stannat-Lösung entsteht [66].

Eine Konversionsschicht, die sich in einer Lösung aus kolloidalen Silica, Titansulfat und Cobaltsalze bildet, wurde von Kim et al. untersucht und gute Korrosionsschutz und Adhäsion gezeigt [67].

Die bei hohem pH-Wert der Lösung entstandenen Magnesiumhydroxid-Schichten wurden von Staeché [33,68], Levitina [32] und Vermilyea [69] untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass in stark alkalischen Medien bei hohen Temperaturen auf Magnesium eine gut haftende Magnesiumhydroxid-Schutzschicht wächst. Koppers [9] hat mittels Quarzmikrowaagen Messungen und rastermikroskopischen Aufnahmen die

Schutzfunktion der Magnesiumhydroxid-Schicht, die in 20% NaOH-Lösung hergestellt wird, gezeigt.

### **Anodische Schichten**

Durch Anodisieren in sauren Medien können auf dem Magnesium dicke Schutzschichten verschiedener Zusammensetzung hergestellt werden. In DOW 17 Verfahren wird Magnesium in einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  bei  $70^\circ\text{C}$  und etwa 70V anodisiert. Resultierende Schicht besteht aus einer dünnen Barrierschicht und einer dicken porösen kristallinen Schicht aus amorphem Magnesiumoxid-Hydroxid ( $\text{Mg}_{x+y/2}\text{O}_x(\text{OH})_y$ ), Magnesiumfluoride und  $\text{NaMgF}_3$  [58]. In HAE-Verfahren wird die Anodisierung in Lösung von KF,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  durchgeführt und die resultierende Schichten bestehen auch aus Oxide-Hydroxide und Fluorid. In aluminiumhaltigen Legierungen enthält die anodische Schicht noch Al im wesentlichen in Form von Spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Diese zwei Verfahren in mehreren Modifikationen sind immer noch ein Standart in Oberflächenbehandlung des Magnesiums für sehr schwere Korrosionsbedingungen.

In den letzten zwei Jahrzehnten wurde eine Reihe neuer chromatfreien Anodisierungsverfahren entwickelt und patentiert, die harte keramikartige Schichten auf Magnesium aufbringen, die nicht nur eine gute Korrosionsschutz und Haftung der Polymerbeschichtungen bieten, sondern auch die Verschleißbeständigkeit und mechanische Eigenschaften der Oberfläche verbessern.

Anomag-Verfahren wurde von Magnesium Technology Licensing Ltd. Entwickelt. Anodisierungsbad enthält wässrige Lösung von Ammoniak und Natrium-Ammonium Hydrogenphosphate [70]. Die erzeugten Schichten bestehen aus Magnesium Oxihydroxid und Magnesiumphosphat.

Magoxid-Verfahren wurde in Deutschland von der Firma AHC-Oberflächentechnik entwickelt [71] [72], und ist eine plasma-chemische Behandlung. Die in diesem Verfahren entstehende Schicht ist oxidischer Natur und besteht zum großen Teil aus verschiedenen Spinellen (z.B.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) [73].

Tagnite-Verfahren ist auch ein chromatfreies Anodisierungsverfahren, in dem auch relativ dicke keramische Beschichtungen auf Magnesiummaterialien aufgetragen werden. Die Auftragung erfolgt in zwei Schritten, in erstem – wird eine dünne gut haftende Grundsicht in einem fluoridhaltiger Lösung chemisch oder elektrochemisch abgeschieden, and in zweitem Schritt wird anschließend die Anodisierung in einer Lösung von Hydroxiden, Fluoriden und Silikaten durchgeführt, die zur Bildung einer keramikartigen Schicht von  $\text{SiO}_2$  führt [74,75]. Es werden sehr gute Korrosionsschutz und Haftung der Polymerbeschichtungen berichtet [76].

Obwohl die Anodisierungsverfahren den besten Korrosionsschutz für Magnesiummaterialien bieten, haben sie den Nachteil von größerer Dicke und Härte, die nicht überall akzeptabel sind und elektrischer Nichtleitfähigkeit, die eine Anwendung industriell sehr weit verbreiteter Elektrotacklackierung ausschließt. Weiteren Probleme sind die Anwendung der giftigen und umweltgefährlichen Komponenten wie Chromate und Fluoride, hohen Kosten.

## 2.4 Organische Beschichtungen

Unter organischen Beschichtungen werden meist Beschichtungen auf Polymerbasis verstanden, die allerdings auch einen großen Anteil an anorganischen Füllern, Pigmenten, Inhibitoren etc. enthalten können.

Es sind nur einige wenige Beispiele guter Korrosionsbeständigkeit der organischen Beschichtungen auf den Magnesiumwerkstoffen ohne chemische oder anodische Zwischenschichten publiziert.

In [77] ist der Sol-gel Prozess beschrieben, der auf der Hydrolyse und Polymerisation der Metallalkoxide basiert und ein anorganisch-organisches Polymernetzwerk ergibt. Der Prozess wurde für Aluminium entwickelt und erlaubt gleichmäßige und gut haftende Schichten herzustellen, indem man in die Reaktionsmischung Substanzen zugibt, die mit der Oberfläche reagieren können. Das Verfahren erlaubt auch das Einbauen von Nanopartikeln in die Schichten und wurde auch auf Magnesium getestet [78]. Die Beschichtungen haben ausgezeichnete Adhäsion und Verschleißfestigkeit demonstriert, obwohl sie direkt auf die natürliche Oxidschicht auf dem Magnesium angebracht wurden [79].

Eine Elektropolymerisation von Triazinedisulfid-Polymeren auf der Legierung AZ91D wurde von Mori et al. [80,81] durchgeführt. Die Untersuchung der Polymerisationschichten hat eine orientierte Schichtstruktur aus Polymerschichten mit Magnesiumhydroxid und Magnesiumoxid. Auch hier wurde die Polymerisation direkt auf die Oberfläche der geschliffenen und entfetteten Probe aufgebracht. Die Korrosionsschützende Wirkung wurde nur mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie nachgewiesen, und es wurden keine standardisierten Korrosionstests durchgeführt.

Durch eine Plasmapolymerisation von Fluoralkanen konnten direkt auf der Oberfläche eines Magnesiumbauteils, das in Computer-Festplatten eingesetzt wird, sehr dünne und glatte Schichten angebracht werden, die eine gute Korrosionsbeständigkeit in atmosphärischen Korrosion zeigen [82]. Die standardisierten Korrosionstests, wie zum Beispiel Salz-Sprühnebel-Test wurden auch hier nicht durchgeführt.

Interessant ist auch die Anwendung leitfähiger Polymere in Korrosionsschutz von Magnesium. Die leitfähigen Polymere auf Polypyrrol und Polyanilin Basis haben einen positiven Effekt auf Stahl und Aluminium gezeigt [83,84], auch in Anwesenheit von Defekten in der Beschichtung. [85]. Die Mechanismen der Korrosionsschutz von leitfähigen Polymeren ist noch nicht ganz klar, es werden mehrere Faktoren vermutet:

- eine Barriere-Funktion der Beschichtungen;
- eine Wirkung der leitfähigen Polymere als Opferanoden und, damit, als kathodischer Schutz des beschichteten Metalls;
- stabilisierende Wirkung auf das Metalloxid;
- das Freisetzen inhibierender Substanzen.

Ein positiver Einfluss von Polypyrrol in der Acrylbeschichtung auf Magnesium wurde in [86] gezeigt. Die Beschichtung mit 10% Polypyrrol war auch im Falle der Defekten wirksam, und hat sehr gute Ergebnisse in Korrosionstests gezeigt, hohe kathodischen Stromdichten und niedrige elektrische Impedanz der Beschichtung werden von Autoren durch kathodische Reaktionen auf Polypyrrolpartikeln erklärt.

In der Praxis werden allerdings organische Beschichtungen fast ausschließlich nicht direkt auf die Metalloberfläche, sondern auf anorganische Zwischenschichten angebracht. Die Polymerbeschichtungen werden üblicherweise in mehreren Schichten aufgebracht, was nicht nur wegen unterschiedlicher Funktion der Schichten (Grundierung, Farbgebung, Glanzgebung etc.) gemacht wird, sondern auch um möglichst defektfreie Beschichtungen herzustellen, da die Wahrscheinlichkeit der Defektüberlagerung mit der Zahl der Schichten abnimmt [87].

Da die meisten anorganischen Beschichtungen ähnliche Zusammensetzung auf Magnesiumwerkstoffen und anderen Gebrauchsmetallen haben, werden auch oft die gleichen Polymerbeschichtungen verwendet. Zu den Polymeren für Magnesiumwerkstoffe wird zusätzlich zu den üblichen Anforderungen eine zusätzliche gestellt – hohe Alkalibeständigkeit. Die hohe Alkalinität der Korrosionsprodukte kann zur Verseifung der Polymere führen [35]. Daher sind Polymere auf Polyvinylbutyral-Basis, Acryl-Polymere, Vinylepoxyde, und Polyurhetane für Magnesium besser geeignet [88]

Die Beschichtungstechniken von Magnesiummaterialien unterscheiden sich auch relativ wenig von den anderen Metallen. Da die Gleichmäßigkeit und komplette Beschichtung der ganzen Oberfläche sehr wichtig sind, werden auch auf Magnesium meist Elektrotauchlackierung und Pulverbeschichtung angewendet. In Elektrotauchlackierung werden die geladenen Polymerpartikeln auf anders geladener Metalloberfläche entladen und darauf abgeschieden. Bei der Elektrotauchlackierung werden besonders gleichmäßige und fehlerfreie Beschichtungen auch auf den Bauteilen komplexer Geometrie hergestellt, da die Partikel der Beschichtung von den elektrostatischen Kräften in alle Poren eingeführt werden. Anschließend werden die abgeschiedenen Schichten angebrannt. Bei der Pulverlackierung wird das Polymer auf die Oberfläche des Bauteils in Form eines Pulvers angebracht und dann in eine geschlossene gleichmäßige Schicht angebrannt.

## **2.5 Korrosionsprozesse auf beschichteten Magnesiummaterialien.**

Viele der Beschichtungssystemen für Magnesiumwerkstoffe sind empirisch und durch Adaptation der Beschichtungstechnologien von anderen Gebrauchsmetallen entwickelt worden, wobei die Mechanismen des Korrosionsschutzes durch Polymerbeschichtungen selbst an gut untersuchten Metallen wie Stahl und Aluminium nur ungenügend charakterisiert sind [89,54]. Das hängt vor allem mit sehr komplexer Zusammensetzung der Beschichtungssysteme, die außer eigentlichen polymeren Bindemitteln noch mehrere zusätzliche Komponenten, wie Pigmente und Additiven (Filmbindern, Härter, Stabilisatoren) enthalten können.

Allerdings sind einige Grundprinzipien bekannt, ohne die kein effektiver Schutz durch Beschichtungen möglich ist. Neben möglichst hoher Undurchlässigkeit der Beschichtung für korrosive Medien ist das Erhalt der Haftung des Schichtsystems auf dem Substrat und der Haftung zwischen den Schichten besonders wichtig. Ein Beschichtungssystem kann nur dann einen Schutz bieten, wenn es auf dem Substrat gut haftet. Und auch das Versagen des Verbundes zwischen den Schichten im Beschichtungssystem führt zur Senkung der Schutzfunktion. Meist versagt aber die Haftung an der Grenze Substrat-Beschichtung, man spricht von Delaminierung der

Beschichtung. Hier ist sinnvoll zu erwähnen, dass eine nichteffektive Beschichtung in vielen Fällen sogar schlechter auf der Korrosionsbeständigkeit der Magnesiumlegierungen auswirkt, als gar keine Beschichtung [88], da ungenügend haftende Beschichtung schnell unterwandert wird, und in dem Spalt sich das feuchtere und korrosionsaktivere Medium ausbildet, als auf der Oberfläche des ungeschützten Metalls sein konnte.

Die Haftung zwischen der Beschichtung und dem Substrat wird in der Lebenszeit des Bauteiles vielseitig beansprucht. Außer reiner mechanischen Belastung wegen Deformation des Bauteiles oder unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Beschichtung und des Werkstoffes, wird die Grenzfläche chemisch durch Diffusion niedermolekularen und chemisch aktiven Substanzen wie, vor allem Wasser, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und aggressiven Ionen zusätzlich verändert und belastet. Die Bindungen und damit auch die Adhäsion der Beschichtung werden dadurch geschwächt, was oft zum Versagen der Haftung führt. Die Adhäsion der Beschichtung auf dem Substrat in Anwesenheit von Wasser nennt sich Naß-Haftung und es ist gezeigt worden, dass die Beschichtungen, die eine gute Nasshaftung besitzen, auch einen besseren Korrosionsschutz bieten [90,91]. Wasser und andere korrosive Substanzen können in ausreichenden Mengen auch durch Beschichtung zur Grenzfläche gelangen. Defekte in der Beschichtung erleichtern den Zutritt allerdings erheblich, da die Diffusion entlang der polaren Grenzfläche noch schneller verlaufen kann. Die Impedanz-Untersuchungen an der Magnesiumlegierung ZE41A-T5 haben, extreme Empfindlichkeit des chromatierten und polymerbeschichteten Magnesiums gegenüber der Defektstellen in der Beschichtung gezeigt. Die Angriffe an den Defekten führten sehr schnell zur massiven Unterwanderung und zum Versagen der Beschichtung [92]. Die meisten Polymerbeschichtungen, die großtechnisch eingesetzt werden, stellen keine absolute Barriere dar, und das Wasser und andere Korrosionsmedien diffundieren relativ schnell unter die Polymerschicht. Der wirksame Korrosionsschutz kann also nicht ausschließlich auf der Barriere-Funktion der Polymerschichten basieren.

Es werden mehrere mögliche Mechanismen von Delaminierung der Beschichtungen an Metallen diskutiert [54, 93, 94]:

- anodische Unterwanderung;
- kathodische Unterwanderung;
- Filiformkorrosion;
- mechanisches Ablösen der Polymerschicht durch osmotischen Druck in der Grenzfläche.

Anodische Unterwanderung passiert aufgrund der anodischen Auflösung des Metalls unter der Beschichtung. Dieser Mechanismus sollte auf Magnesium aufgrund der hohen Reaktivität des Metalls eine wichtige Rolle spielen.

Kathodische Unterwanderung ist ein Versagensmechanismus, der auf Bildung einer Korrosionszelle zwischen einem Defekt und übrigen, geschützten Bereichen basiert. Die Bereiche auf der Oberfläche die dem direkten Kontakt mit Elektrolyt ausgesetzt sind, bilden die Anoden der Korrosionszelle und die benachbarten Bereiche der intakten Polymerbeschichtung - Kathoden [95]. Infolge der, auf den Kathoden ablaufenden Reduktionsreaktionen kann der pH-Wert bis auf die Werte von pH14 steigen [96]. Die Hydroxyl-Ionen greifen nicht nur die Bindungen zwischen der



Beschichtung und dem Substrat an, sondern auch das Material der Beschichtung, außerdem wird die Delaminierung durch den verstärkten elektroosmotischen Transport der Kationen aus den anodischen Bereichen und den erhöhten osmotischen Druck in der Grenzfläche begünstigt.

Die Filiformkorrosion ist eine Art der atmosphärischen Korrosion auf Polymerbeschichteten Metallen (hauptsächlich Eisen, Aluminium und Magnesium), die in langen fadenförmigen Unterwanderungen, ausgehend von Defekten in der Beschichtung besteht. Eine Übersicht der Filiformkorrosion ist in [97, 93, 98] gegeben. Die Filiformkorrosion tritt nur dann auf, wenn eine Kombination mehrerer Bedingungen auftritt, und zwar die Luftfeuchtigkeit im Bereich von 80-95% ist, ein Defekt in der Beschichtung existiert, die Anionen (meist Chlorid, Sulfat oder Acetat) und Sauerstoff anwesend sind. Der Verlauf der Filiformkorrosion besteht in einer chaotischen Wanderung der aktiven Korrosionszelle, die sich im Kopfbereich des Fadens befindet, unter der Beschichtung, und in der Spur bleibt die delaminierte Beschichtung mit trockenen Korrosionsprodukten übrig. Strattman et al. [95] haben mit den modernen elektrochemischen Methoden am Aluminium gezeigt, dass im Forderteil des Kopfes sich eine lokale Anode befindet, und im Hinterteil des Kopfes eine Kathode ist und dass die Delaminierung der Beschichtung aufgrund des hohen osmotischen Druck in der aktiven Korrosionszelle im Kopf des Fadens erfolgt, und nicht wegen kathodischen Delaminierung, wie oft vermutet wurde [99, 100].

Mechanisches Ablösen durch osmotischen Druck passiert in dem Fall, wenn in der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der Beschichtung lösliche Substanzen vorhanden sind, oder sich in den Korrosionsprozessen bilden. Die Konzentrationsdifferenz zwischen dem Korrosionsmedium und der Lösung dieser Substanzen unter der Beschichtung führt dazu, dass Wasser unter die Beschichtung reindiffundiert und ein osmotischer Druck sich unter der Beschichtung aufbaut, der zur Delaminierung führt [94, 101].

Ein nichtosmotischer Mechanismus der Delaminierung wird von Martin et al. berichtet [102]. Durch Diffusion von Wasser in das Polymer können in der Polymerschicht innere Spannungen entstehen, die die Bindungen zu der Substratoberfläche belasten und zur Delaminierung führen können [103].

Welche der Mechanismen auf dem Polymerbeschichtetem Magnesium wirken, und wie das Versagen der Beschichtungen durch Aufbau der Schichtsysteme beeinflusst wird, sollten die Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen.

## **2.6 Selbstorganisierende ultradünne organische Schichten.**

Um Haftung und Nasshaftung der Polymerbeschichtungen zu verbessern, wurden bereits mehrere Konzepte entwickelt. As erstes ist die Funktionalisierung der Beschichtungen zu erwähnen. Es wurden die Polymerbeschichtungen mit speziellen adhäsionsfördernden funktionellen Gruppen hergestellt und auf Nasshaftung und Korrosionsschutz getestet. Es wurden erfolgreich die Epoxypolymere mit Phosphorsäureester-Gruppen auf Stahl eingesetzt [104], und die Polymere mit Carbonsäuregruppen wie z.B. die Polyacrylsäure [105]. Die Elektrotauchlacke, die

sehr häufig in Automobilindustrie eingesetzt werden, binden sich über Carbonsäuregruppen oder Aminogruppen an die Metalloberfläche an [106].

Ein Nahteil der Polymere mit polaren funktionellen Gruppen ist die, durch Polarität bedingte, höhere Wasserpermeabilität, so ein weiteres Konzept zur Verbesserung der Haftung basiert auf dünnen Haftvermittler-Schichten. Darunter sind meist die selbstorganisierende Schichten zu verstehen, die sich bilden, wenn ein geeignetes Substrat in eine Lösung der oberflächenaktiver Substanz eingetaucht wird. Solche selbstorganisierende Monolagen wurden schon seit langer Zeit zur Änderung der Oberflächeneigenschaften verwendet, so, zum Beispiel, die SAM-s wurden zur Kontrolle der Benetzung mit Wasser der Metallteile in Dampfmaschinen angewendet [107]. Eine ausführliche Zusammenfassung des heutigen Kenntnisstandes über Struktur, Thermodynamik und Anwendungsstrategien der selbstorganisierenden Monolagen findet sich in [108]. Am besten sind die Tiole auf Gold, Silber und Kupfer, sowie Carbonsäuren auf Aluminiumoxid und Silber und Silane auf Glas und Aluminiumoxid untersucht.

Als erste molekulare Haftvermittler wurden die Silane eingesetzt. Bereits in 1972 wurden die bifunktionellen Silane als Haftvermittler zum Verkleben der Mineralien mit Polyethylen vorgeschlagen [109]. Später wurden Silane zur Verbesserung der Haftung von Polymeren auf Glas, Stahl und Aluminium eingesetzt [110-114]. Bis(trimetoxysilyl)alkane bilden, z.B. auf Stahloberfläche wasserbeständige Schichten, welche die Haftung und die Korrosionsschutz wesentlich verbessern konnten [3].

Stratmann et al. [4,5,115] hat die selbstorganisierende Schichten von Merkaptanen und Silanen auf Eisen untersucht und neue Erkenntnisse zum Korrosionsschutz gewonnen.

Eine ausführliche Zusammenfassung über die Adhäsionskontrolle mittels selbstorganisierenden Schichten findet sich in [116,117].

Die Möglichkeit, selbstorganisierende Monolagen der Phosphonsäuren aufzubauen wurde in [118] auf Glimmer gezeigt, später berichteten Mallouk et al. [119,120] über Multilagen aus den Diphosphonsäuren, die miteinander durch Schicht der bi- oder trivalenten Metall-Kationen verbunden wurden. Dann hat Van Alsten [121] solche Multilagen aus Diphosphonsäuren als Haftvermittler und Korrosionsbarriere auf Stahl, Kupfer und Aluminium erfolgreich eingesetzt.

Über eine ganze Reihe Substanzen, die auf Metall/Metaloxid-Oberflächen von Cu, Ag, Ti, Al, Zr, Fe, und Au selbstorganisierenden Schichten bilden, wurde in [122] berichtet und deutliche Hydrophobisierung der Oxid-Oberflächen durch Schichten von Phosphonsäuren und Hydroxamsäuren gezeigt.

Die Korrosionsschützende Wirkung von n-Monododecylphosphat auf Aluminium wurde schon in 1970 berichtet [123]. Die Möglichkeit Phosphonsäuren als Haftvermittler für Lacksysteme anzuwenden wurde erstmals 1997 von Adler [6,7] gezeigt. Dabei haben sich diese haftvermittelnden Schichten als eine effektive Alternative zu den Chromatierungsverfahren gezeigt. Die Formulierung in dem Patent von Adler et al. [8] umfasst alle Materialien aus Aluminium und Magnesium, allerdings werden in Beispielen nur die Aluminium-Magnesium-Legierungen mit weniger als 5% Magnesiumgehalt erwähnt. Die Untersuchungen auf Magnesiumlegierungen wurden von diesen Autoren nicht beschrieben.

M. Koppers hat in seiner Dissertation [9] gezeigt, dass die Dodecylphosphonsäure in der Lage ist, sich aus der isopropanolischer Lösung auf dem Magnesiumhydroxid zu adsorbieren. Die adsorbierte Schicht hydrophobisiert die Oberfläche und wirkt schützend in 0.1 M HCl-Lösung. Es ist aber nicht gelungen, die Schichten von bifunktionellen Phosphonsäure herzustellen, die eine vergleichbare Schutzfunktion haben. Einer der Zielsetzungen in dieser Arbeit war die Suche nach Substanzen, die nicht mit diesem Patent abgedeckt sind und weitere Untersuchungen an bifunktionellen Substanzen zwecks Anbindung der Polymerschichten.

## 2.7 Oberflächensensitive Methoden

Im folgenden werden die Untersuchungsmethoden beschrieben, die zur Aufklärung der Prozesse in Schichtsystemen von Magnesium und Polymeren eingesetzt wurden.

### 2.7.1 Schwingquarzmikrowaage im Impedanzanalysemodus: akustische Modellierung

Quarzmikrowaage (QMW) im Impedanzanalysemodus mit akustischer Modellierung und Messung der Schichtspannungen in Metallschicht mittels QMW.

Die Schwingquarzresonatoren finden seit mehr als 50 Jahren ihren Einsatz vor allem für Frequenzkontrolle in Elektronik. Eine dünne Quarzplatte kann durch Anlegen einer Wechselspannung auf die seitlich aufgebrachte Elektroden zur Schwingung angeregt werden. Die Art der Schwingung hängt vom Schnitt ab, unter welchem die Platte aus dem Kristall ausgeschnitten wurde. Am häufigsten werden die Scherschwingungs-Resonatoren des speziellen temperaturstabilisierten AT-Schnittes eingesetzt.

Die Anwendung der Schwingquarzresonatoren zur Untersuchung der, auf die Resonatoroberfläche aufgetragenen, dünnen Filme hat schon sehr lange Geschichte. Die Proportionalität der Resonanzfrequenzverschiebung und Masse der aufgetragenen Schicht im Falle der dünnen und harten Schichten, wurde von Sauerbrey im Jahre 1964 berichtet [124].

Seit dem hat die Methode sehr breite Anwendung vor allem zur Bestimmung der Schichtdicken bei unterschiedlichen Auftragsprozessen. Im Falle der dünnen Filme auf den Quarzresonatoren können die akustischen Eigenschaften des Filmes in der Regel vernachlässigt werden. Die allgemeine Sauerbrey-Formel:

$$\frac{\delta f}{f} \approx -\frac{2f_0}{Z_q} m_f \quad (2.13)$$

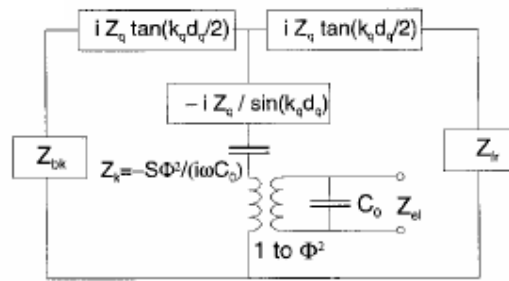
wo  $m_f$  – Massenbelegung (Masse der Schicht pro Flächeneinheit),  $f_0$  – die fundamentale Resonanzfrequenz und  $Z_q$  – akustische Impedanz des Quarzes sind.

Die Quarzmikrowaage wurde auch intensiv in der Elektrochemie angewendet, wo der Quarzresonator sich im Kontakt mit dem Elektrolyten befindet. Kanazawa [125] haben die Änderung der Resonanzfrequenz eines Quarzes im Kontakt mit newtonscher Flüssigkeit untersucht, und festgestellt, dass sie von Viskosität und Dichte der Flüssigkeit abhängt. Die einfache Sauerbrey-Formel gilt aber in Flüssigkeiten nicht immer und die weiteren Untersuchungen auf dem Gebiet haben ergeben, dass die Bandbreite der Resonanz auch eine wichtige Information enthält. Sie kann zur

Untersuchung der dissipativen Prozesse auf dem Quarz verwendet werden, und Reed und Kanazawa [126] haben erstmals die volle Modellierung eines beschichteten Quarzes mit Berücksichtigung der viskosen Dissipation geliefert. Mehrere Autoren haben seit dem sich mit Herleitung der viskoelastischen Eigenschaften der Filme auf Quarzresonatoren beschäftigt und das Verständnis weit vorangetrieben [127 - 132].

Die Analyse der Quarzmikrowaagen-Messungen in dieser Arbeit basiert vorwiegend auf Arbeiten von D. Johannsmann, daher werden die Grundlagen der Analyse hier etwas näher betrachtet.

Die Analyse des beladenen Quarzresonators wird in der Regel anhand eines Ersatzschaltbildes durchgeführt. Der Quarz wird dabei als lateral unendliche Platte betrachtet und es wird angenommen, dass alle Wellen sich entlang der Oberflächennormale ausbreiten. Die Abb. 2.2 zeigt das Mason-Ersatzschaltbild [133].



**Abb. 2.2. Das Mason-Ersatzschaltbild.**

$k_q = \omega / v_q$  - ist die Wellenzahl des transversalen Schalls,  $v_q = 3325 \text{ ms}^{-1}$  die Geschwindigkeit des Scherschalls im Quarz,  $d_q$  - ist die Dicke des Resonators. Der Transformator repräsentiert die piezoelektrische Kopplung,  $Z_k$  - piezoelektrische Versteifung, und  $Z_{bk}$  und  $Z_{fr}$  - die Schichten auf der Vorder- und Rückseite des Quarzes. Die Frequenzabhängigkeit der  $Z_{fr}$  und  $Z_{bk}$  kann beliebig komplex sein.  $Z_{fr}(\omega)$  und  $Z_{bk}(\omega)$  sind definiert wie Verhältnis von der Spannung und lateraler Geschwindigkeit  $du/dt$  ( $u$  - Verschiebung) auf der Quarzoberfläche.

Das Ziel der Analyse sind die  $Z_{fr}$  und  $Z_{bk}$ , die Informationen über Schichtdicken und viskoelastischen Eigenschaften der Schichte enthalten. Dafür werden nicht die Impedanzen gemessen, sondern die Resonanzfrequenzen der Schaltung. Im Resonanz ist die Amplitude der Schwingung maximal und die Impedanz auf dem elektrischen Port  $Z_{el} = 0$ .

Die viskosen Verluste auf dem Quarz werden berücksichtigt, indem man die komplexen Resonanzfrequenzen  $f^*$  einsetzt:

$$f^* = f + i\Gamma \quad (2.14)$$

Der reale Part der komplexen Resonanzfrequenz ist die Resonanzfrequenzverschiebung  $f$ , und imaginärer Part ist die halbe Halbwertsbreite der Resonanzkurve  $\Gamma$

Die Resonanzfrequenzen des Mason-Ersatzschaltbildes können ohne weitere Annahmen numerisch gefunden werden, indem man nach komplexen Resonanzfrequenzen sucht, die die Gleichung  $Z_{el} = 0$  lösen. Man kann also die

Parameter der Schaltung (der Schichten) finden, die den experimentell gemessenen Resonanzfrequenzen entsprechen.

Eine Reihe weiterer Annahmen macht die Analyse allerdings wesentlich einfacher und erlaubt die analytische Bestimmung der Resonanzfrequenzen und damit auch die Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften der Schichten auf dem Quarz wenn die komplexen Resonanzfrequenzen auf mehreren Obertönen experimentell bestimmt sind. Erstens werden die  $C_0$  und  $Z_k$  -Terme des Mason-Ersatzschaltbildes vernachlässigt, und dem Mason-Ersatzschaltbild die Bedingung der Resonanz entnommen.

$$0 = -\frac{iZ_q}{\sin(k_q d_q)} + \left\{ \left( iZ_q \tan\left(\frac{k_q d_q}{2}\right) + Z_{fr} \right)^{-1} + \left( iZ_q \tan\left(\frac{k_q d_q}{2}\right) + Z_{bk} \right)^{-1} \right\}^{-1} \quad (2.15)$$

wo  $Z_q$  ist die akustische Impedanz des Quarzes  $Z_q = 8.86 \cdot 10^6 \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$

Die  $Z_{fr}(\omega)$  und  $Z_{bk}(\omega)$  (im allgemeinen  $Z_{load}(\omega)$ ) werden wie Verhältnis von der Spannung und lateraler Geschwindigkeit  $du/dt$  definiert:

$$Z_{load} = \frac{\sigma}{du/dt} = \frac{G_f (du/dz)}{du/dt} = \frac{G_f i k_f (u_+ - u_-)}{i \omega (u_+ + u_-)} = \sqrt{\rho_f G_f} \frac{1-r}{1+r} = Z_f \frac{1-r}{1+r} \quad (2.16)$$

$z$  – die vertikale Koordinate,  $u_+$  und  $u_-$  - die Amplituden der Scherwellen in entsprechend einer und anderer Richtung,  $r = u_-/u_+$  - Reflektionskoeffizient an der Quarzoberfläche, und Index  $f$  bedeutet Film. Also wenn der Quarz durch einen Film mit der Dicke  $d_f$ , akustischer Impedanz  $Z_f$  beladen ist, die Grenzfläche Film-Luft absolut reflektierend ist ( $r=1$ ) und zwischen der Quarzoberfläche und Filmoberfläche eine Fasenverschiebung von  $\exp(ik_f d_f)$  existiert, kann man  $Z_{load}(\omega)$  wie folgt beschreiben:

$$Z_{load} = Z_f \frac{1 - \exp(2ik_f d_f)}{1 + \exp(2ik_f d_f)} = iZ_f \tan(k_f d_f) \quad (2.17)$$

Wenn die komplexe Resonanzfrequenz in einem Ausgangszustand (Referenzzustand) bekannt ist, z. B. der Resonanzfrequenz des Quarzes mit Elektroden bekannter Dicke vor dem Auftragen des Filmes kann experimentell gemessen werden, und die Änderung der Resonanzfrequenz  $\delta f^*$  viel kleiner im Vergleich zu Resonanzfrequenz selbst sind, kann man zur Analyse eine Methode des „perturbation analysis“ anwenden, die eine analytische Lösung der Funktionen in der Nähe einer bekannten Lösung erlaubt.

Einsetzen der Gl. 2.17 in Gl. 2.15, ersetzen der Tangenten nach  $\tan(x) \approx x + x^3/3$  und anschließende Störungsrechnung der dritten Ordnung (third order perturbation) ergibt, zum Beispiel, für den einfachsten Fall des, nur mit zwei symmetrischen Elektroden beladenen Quarzes, folgende Gleichung:

$$\frac{\delta f^*}{f} = -2\mu + 4\mu^2 - 8\mu^3 - \frac{2}{3}(n\pi)^2 \mu^3 (\xi^2 - 1) \quad (2.18)$$

$\mu = m_f/m_q$ ,  $m_f$  und  $m_q$  sind Massen pro Flächeneinheit:  $m_f$  – Masse der Elektroden,  $m_q$  – Masse des Quarzes,  $\xi_f = Z_q/Z_f$ ,  $Z_f$  – akustische Impedanz der Elektrode.  $Z_f = (G_f \rho_f)^{1/2}$  und  $G_f = G_f' + G_f''$  – der komplexe Modul der Elektroden.

Aus der Gl. 2.18 sieht man, dass die Auftragung des realen Parts der normierten komplexen Resonanzfrequenzverschiebung  $\delta f/f$  gegen Quadrat der Obertonordnung  $n^2$  eine Gerade ergeben soll, und man kann aus dem Achsenabschnitt die wahre Masse der Schicht auf dem Quarz und aus Steigung dieser Gerade die Schernachgiebigkeit  $J' = 1/G_f'$  des Filmes ausrechnen. Entsprechen aus der Steigung der Gerade in Koordinaten  $\delta f/f - n^2$  kann man die elastische Nachgiebigkeit  $J'' = 1/G_f''$  ermitteln.

Eine Komplikation bei der Bestimmung der Schernachgiebigkeit stellt deren Abhängigkeit von der Frequenz  $J(\omega)$ , die in einer Krümmung der Geraden in Koordinaten  $\delta f/f - n^2$  hervorruft. Diese Abhängigkeit kann aber normalerweise mit relativ einfachen Formeln approximiert werden:

$$J'(w) \approx J'(\omega_{\text{ref}}) * (w/w_{\text{ref}})^\alpha \quad J''(w) \approx J''(\omega_{\text{ref}}) * (w/w_{\text{ref}})^\beta$$

Für Polymere und Frequenzen in MHz Bereich liegen  $\alpha$  und  $\beta$  typisch zwischen 0 und -0.5.

Bei dem komplexeren Aufbau der Schichten auf dem Quarz-Resonator wird die Abhängigkeit der Frequenzverschiebung von der Obertonordnung auch etwas komplexer. Zur Analyse und Modellierung der häufig auftretenden Konfigurationen wurde daher ein spezielles Programm eingesetzt. Die Prozedur der Modellierung wird mit dem Messaufbau in dem Experimentaltel der Arbeit genauer beschrieben.

### ***Messung der mechanischen Spannungen in den Elektroden auf dem Quarz.***

Die Quarzresonatoren sind nicht nur zu den Eigenschaften der aufgetragenen Schichten empfindlich, sondern reagieren auch sehr stark auf die kleinsten Verbiegungen der Quarzplatte mit Änderung der Resonanzfrequenz. Das erlaubt, zum Beispiel, die Quarzresonatoren als Drucksensoren anzuwenden [134].

Die Verbiegung des Resonators kann sowohl durch Druckdifferenz auf beiden Seiten als auch durch laterale Spannung in den Elektroden hervorgerufen werden. Heusler et al. haben erstmals diese Empfindlichkeit der Quarze zur Verbiegung dazu verwendet, um die Schichtspannungen auf den Elektroden zu messen [135]. Durch gleichzeitige Verwendung zwei Quarzresonatoren unterschiedlichen Schnitte (AT und BT) kann die Spannung in Elektroden auch quantitativ gemessen werden, wie es von Li und Cheng gezeigt wurde [136].

### 2.7.2 Reflektion-Adsorption Infrarotspektroskopie

Die Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie gehört zu den Standarduntersuchungsmethoden zur Identifikation und Strukturaufklärung chemischer Verbindungen. Daher wird hier eines der oberflächensensitiven IR-Verfahren, der in dieser Arbeit eingesetzt wurde kurz angesprochen.

Reflektion-Adsorption Fourier-Transform Infrarotspektroskopie (FTIR-RAS) wurde in 60-er Jahren entwickelt [137] und unterscheidet sich von der gewöhnlichen Durchlicht-IR-Spektroskopie dadurch, dass die zu untersuchende Substanz sich auf einer reflektierenden Oberfläche befindet auf die der IR-Strahl unter einem bestimmten Winkel einfällt, reflektiert, und zum Teil bei der Probe adsorbiert wird [138]. Zur Untersuchungen an ultradünnen Schichten wurde RAS-FTIR erst in 1982 erfolgreich von Allara et al. [139]. Dabei wurden die Monolagen von C<sub>20</sub>-Carbonsäure untersucht und die Orientierung der Alkylreste bestimmt. Seit dem hat sich RAS-FTIR als die Methode der Wahl in Untersuchungen der Struktur und Orientierung in ultradünnen Filmen und selbstorganisierenden Monolagen etabliert [108]. Anhand der Bandenpositionen der CH<sub>2</sub>-Banden des Alkylrestes in einer Monolage können, zum Beispiel, die hoch geordnete kristalline Schichten von den ungeordneten Schichten unterschieden werden. Da die RAS-FTIR-Technik über die ganze bestrahlte Probenfläche mittelt kann auch die Ordnung der Schichten anhand der Bandbreiten der CH<sub>2</sub>-Banden abgeschätzt werden [138].

Die sehr hohe Empfindlichkeit der FTIR-Spektroskopie macht auch quantitative Messungen möglich. Nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz ist die Absorption proportional der Konzentration der Substanz in der Probe:

$$\log I_0/I = A = a \cdot c \cdot d \quad (2.19)$$

wo A – Absorption (optische Dichte), a – Absorptionskoeffizient, der nur von der Art der Molekül und der Strahlfrequenz abhängt, d – Probendicke, c – Konzentration der Substanz, I<sub>0</sub> – Intensität der einfallenden Licht und I – Intensität der durchgehenden Licht sind. Dieses lineare Verhältnis gilt für relativ kleine optischen Dichten A < 2.

Obwohl dieses Gesetz nur unter bestimmten Bedingungen (monochromatisches Licht, exakt parallele Eindring- und Ausgangsebenen usw.) gilt, die in der Praxis nur sehr schwer einzuhalten sind, kann man durch Kalibrieren die meisten Faktoren mitberücksichtigen. Die Absorptionsbanden erstrecken sich in der Regel über einen Frequenzbereich, und für quantitative Analyse liefert die integrale Absorption genauere Ergebnisse:

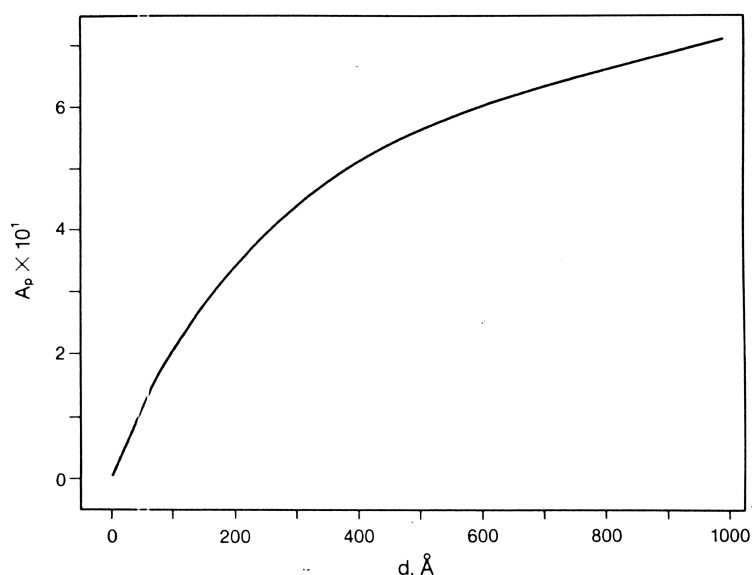
$$A = \int a_\nu d\nu \quad (2.20)$$

Theoretisch sollte die Funktion von  $-\infty$  bis  $+\infty$  integriert werden, aber in Praxis reicht es von  $\nu_0 - 5\Delta\nu_{1/2}$  bis  $\nu_0 + 5\Delta\nu_{1/2}$  zu integrieren. Es werden sogar häufig die Bandenflügel ausgeschlossen und im zentralen Bereich mit maximalen Signal/Rausch-Verhältnis integriert. Das Kalibrieren wird wie bei anderen spektroskopischen Methoden durch das Vermessen einer Reihe von Proben mit vorgegebenen Substanzmengen durchgeführt [140].

Und obwohl in der RAS-FTIR Methode im Prinzip eine Art Transmissionsspektrum aufgenommen wird, sind die quantitativen Messungen in Reflektionsgeometrie etwas

komplizierter, als bei einfachen Durchlichtexperimenten. Grund dafür ist die unterschiedliche Phasenverschiebung, die unterschiedlich orientierte Komponenten von der elektromagnetischen Welle. Die Phase der S-Licht-Komponente (der E-Vektor ist senkrecht zu der Einfallsebene) wird bei der Reflektion um nahe zu  $180^\circ$  verschoben und destruktive Interferenz mit dem einfallenden Licht führt dazu, dass in der Nähe der reflektierenden Oberfläche die Feldstärke dieser Komponente einfallswinkelunabhängig verschwindend klein ist und bei weiteren Entfernung von der Oberfläche ihren Maximum hat. Die p-Licht-Komponente erfährt bei der Reflektion keine Phasenverschiebung um  $180^\circ$  und die destruktive Interferenz ist bei dieser Komponente maximal bei sehr kleinen Einfallswinkeln und die Feldstärke in der Nähe der Oberfläche erreicht ihre maximale Werte bei den streifenden Winkeln (größer als  $85^\circ$ ). Diese Steigerung der Feldstärken bei sehr streifenden Einfallswinkeln, zusammen mit der Tatsache, dass bei diesen Winkeln auch die bestrahlte Fläche aus geometrischen Gründen wesentlich größer wird, werden zur Steigerung der Empfindlichkeit der Methode angewendet [137], und die RAS-FTIR wird manchmal auch als „grazing-angle IR“ (GIR) bezeichnet.

Also bei der Reflektion an der Oberfläche entsteht eine stehende Welle mit der Node auf der Metalloberfläche und die Amplitude des elektrischen Feldes von dieser stehenden Welle ist direkt auf der Metalloberfläche gleich null und ändert sich mit der Entfernung von der Metalloberfläche [141]. Wenn die Probendicke groß ist im Vergleich zu der Wellenlänge des Lichtes, kann man einfach von einer doppelten Transmission ausgehen. Wenn aber die Probendicke im Bereich von Wellenlänge des Lichtes liegt, ist die Abhängigkeit der Absorption von Schichtdicke wegen Änderungen der Feldstärke nicht linear.



**Abb. 2.3. Die Abhängigkeit des p-Licht Adsorption von der Schichtdicke aus [142].**

Die Abb. 2.3 zeigt die Abhängigkeit der p-Licht Adsorption  $A$  von der Schichtdicke. Nahezu lineare Abhängigkeit wird für die Schichtdicke bis etwa 10 nm erwartet. Für die Schichtdicken größer als 100 nm wurde sogar ein Maximum beobachtet. Aber



auch bei der Schichtdicke von 100 nm ist die Adsorption der s-Komponente des Lichtes um Faktor 1000 kleiner, als die von p-Licht [142].

### **2.7.3 Optische Methoden der Untersuchung von Korrosionsprozessen in Schichtsystemen**

Optische Methoden wie Photometrie und Fluoreszenzspektroskopie sind meist nicht destruktiv, sie eignen sich zur Untersuchung der Prozesse auch in Schichtsystemen auf Metallen.

Mittels solcher Methoden kann zum Beispiel die Wasserdiffusion in dem Schichtsystem untersucht werden. Keith et al. haben die Wasseraufnahme in Beschichtungen auf Stahlkonstruktionen mittels fluoreszenzspektroskopischer Methode untersucht [143]. Die eingesetzten Fluoreszenzfarbstoffmoleküle sind zu der molekularen Beweglichkeit in der Umgebung empfindlich und die Fluoreszenzintensität stieg mit der Beweglichkeit wegen Wasserdiffusion in die Beschichtung. Es konnten die Diffusionskoeffizienten von Wasser in der Beschichtung bestimmt werden. In [144] wurde die Wasserdiffusion in den Polymerbeschichtungen photometrisch untersucht. Die Wasserbestimmung basierte auf der Änderung der Farbe von Indikator „Methyl Orange“.

Die Änderung von pH Wert auf der Metalloberfläche wegen ablaufender Korrosionsreaktionen kann auch mit optischen Methoden nichtdestruktiv detektiert werden. Zhang und Frankel [145] haben sowohl fluoreszenzspektroskopisch als auch photometrisch die Lokalisation der kathodischen Bereiche unter einer Beschichtung auf Aluminiumlegierung sichtbar gemacht, indem sie in die Beschichtung pH-sensitiven Fluoreszenzfarbstoff oder einen pH-Indikator beigemischt haben. White et al. [146] hat mittels Fluoreszenzspektroskopie die Lokalisierung der kathodischer Reaktionen, die zum Anstieg des pH-Wertes auf der Oberfläche führen, untersucht.

Eine andere Methode zur fluoreszenzspektroskopischer Untersuchung der Korrosionsprozesse unter Beschichtungen ist in [147] beschrieben. In dieser Methode basiert die Detektierung von kathodischen Bereichen nicht aufgrund der pH-Änderung sondern aufgrund der reduktiven Bedingungen die auf solchen Bereichen herrschen und zur Reduktion des Farbstoffes und somit zur Änderung der Fluoreszenz führen.

Um die beschriebenen optischen Methoden zur Untersuchung auf Beschichtungssystemen auf Magnesiumwerkstoffen anwenden zu können braucht man die Indikatoren und Farbstoffe, die im Bereich höheren pH –Werte empfindlich sind, da isoelektrischer Punkt des Magnesiumhydroxides bei pH12 liegt und die Oberfläche damit auch ohne kathodischer Reaktionen sehr alkalisch ist.

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Synthese und Charakterisierung der Haftvermittlermolekülen

##### 3.1.1 Synthese der Phosphonsäuren

Die Synthese der Phosphonsäurederivate gelingt mittels der Michaelis-Arbusov-Reaktion und wurde angelehnt an eine Synthesevorschrift für 3-Brompropan-1-phosphonsäure nach Kosolapoff /148/ durchgeführt. Die 1-Dodecylphosphonsäure, 1,12-Dodecylidiphosphonsäure, 12-Brom-dodecylphosphonsäure und 12-Hydroxy-undecylphosphonsäure wurden von Markus Koppers synthetisiert und charakterisiert [9]. In dieser Arbeit wurden diese Substanzen ohne weitere Reinigung verwendet.

##### *Synthese von 18-Octadecylphosphonsäure*

123 g (0,386 mol) 1-Bromoctadecan (Fluka) und 69,6 ml (0,4 mol) Triethylphosphit (Fp = 153 - 157 °C) wurden in einen 500 ml Kolben eingewogen, der mit einer 14 cm Vigreux-Kolonne und Claisenbrücke versehen ist. Auf dem Ölbad wurde das Reaktionsgemisch auf 170 °C erwärmt und das entstehende Bromethan während der 2 stündigen Reaktionsphase kontinuierlich abdestilliert. Nach dem Abkühlen wurde die Vigreux-Kolonne entfernt und es wurden 200 ml 48 %-iger HBr-Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 130 - 140 °C erhitzt, dabei destillieren Bromethan und Bromwasserstoff über eine Claisenbrücke ab. Die Übergangstemperaturen liegen bei 45 °C bzw. 122 °C. Nach etwa 4 Stunden wurde das Gemisch auf dem Ölbad bei 140 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die unterkühlte Schmelze wurde in wenig Eiswasser gegossen. Unter Reiben mit dem Glasstab kristallisiert die Phosphonsäure aus. Auf einer Glasfritte wurde die wässrige Phase abgesaugt. Das Produkt wurde anschließend mit Eiswasser gewaschen, getrocknet und in Ethanol gelöst. Mit Aktivkohle wurde die Lösung geklärt, filtriert und anschließend am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ethanol und einmaligem Umkristallisieren aus Petrolether erhält man 195 g (58% der Theorie) der Reinsubstanz. Schmelzpunkt 98°C. Substanz wurde mittels IR charakterisiert, das Spektrum stimmt mit den Literaturdaten [149] überein.

##### *Synthese von (12-Methylamino-dodecyl)-phosphonsäure*

3 g (9 mMol) 12-Brom-dodecyl-1-phosphonsäure wurde in 25 ml Ethanol gelöst. In einem 250 ml Zweihalskolben mit Septum wurden 60 ml 70% Methylaminlösung versetzt mit der gleichen Menge Ethanol vorgelegt. Zu der kochenden Reaktionslösung wurde während einer Stunde die in Ethanol gelöste 12-Brom-dodecylphosphonsäure langsam durch das Septum zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung noch 3 h lang unter Rückfluß gekocht. Zur Aufbereitung des Produktes wurden Ethanol und überschüssiges Ethylamin am Rotationsverdampfer abgezogen. Durch vorsichtiges Eindampfen im Trockenschrank wurde das Produkt vom Wasser befreit, mit wenig Salzsäure versetzt, so dass es sich gerade eben in Ethanol löst, dann aus diesem umkristallisiert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,5 g = 60%. Schmelzpunkt >215°C (Zersetzung). Substanz wurde mittels IR charakterisiert, das Spektrum stimmt mit den Literaturdaten [149] überein.  $P^{31}$ -NMR in Methanol  $\delta$  = 26,63ppm.

### 3.1.2 Synthese den Hydroxamsäuren

Die Hydroxamsäuregruppe lässt sich aus der Carbonsäuregruppe über eine Estergruppe durch Reaktion mit dem Hydroxylamin unter milden Bedingungen synthetisieren.

***Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese von den entsprechenden Esters wurde aus [150] adaptiert:***

Die Carbonsäure wurde mit 1,5 mol  $\text{SOCl}_2$  pro Säuregruppe 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt, mit 2 mol Ethanol und 1 mol  $\text{Et}_3\text{N}$  pro Säuregruppe versetzt und 1 Stunde unter Rückfluss gerührt. Reaktionsgemisch wurde mit destilliertem Wasser versetzt und Carbonsäureester wurde mit Hexan (oder Toluol für Biphenylcarbonsäureethylester) ausgeschüttelt. Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Ester ohne weitere Reinigung für Hydroxamsäuresynthese verwendet.

***Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese der Hydroxamsäure ausgehend von dem entsprechenden Ethylester wurde aus [151] adaptiert:***

Hydroxylamin-Lösung in Ethanol wurde durch das Versetzen von entsprechender Menge von Hydroxylaminhydrochlorid mit etwa 1.5-fachem Überschuss von Natriumethanolat in Ethanol hergestellt. Der Niederschlag von Natriumchlorid wurde nach 3-stündigem Rühren bei  $50^\circ\text{C}$  abfiltriert. Der entsprechende Carbonsäureethylester wurde mit 1,5 mol von frisch synthetisiertem Hydroxylamin und 1 mol Natriumethanolat pro Estergruppe versetzt und 10-12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Niederschlag von dem Natriumsalz der entsprechenden Hydroxamsäure wurde abfiltriert und die Hydroxamsäure wurde mit Essigsäure im Wasser verdrängt, mit Wasser gewaschen, abfiltriert getrocknet und durch das zweifache Umkristallisieren aus absolutem Ethanol oder 1:1 Ethanol/Wasser Gemisch gereinigt. Reine Substanzen wurden mittels FTIR charakterisiert. Es wurde kontrolliert, dass das IR-Spektrum keine charakteristischen Banden der  $\nu(\text{C}=\text{O})$  von Carbonsäure ( $1700\text{cm}^{-1}$ ) und von dem Ester ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) und die charakteristischen Banden der Hydroxamsäuregruppe zeigt ( $1620, 1665$  (CO),  $3254(\text{NH})$ ,  $2761(\text{OH})$ ,  $1568(\text{CN})\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt.

***Synthese von 11-(4-Hydroxybenzophenyl)-Undecylsäureethylester [152]:***

11-Bromoundecylsäureethylester wurde entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift für die Esters synthetisiert und ohne Reinigung für weitere Synthese verwendet.

0.1 mol von 4-Hydroxybenzophenon wurde in 100 ml von trockenem DMF gelöst mit 0.15 mol Natriumhydrid versetzt und 30 min bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Zu dieser Reaktionsmischung wurde 0.1 mol von 11-Bromoundecancarbonsäureethylester in 25 ml DMF zugegeben und die Mischung wurde 24 Stunden bei RT gerührt. Das ganze Reaktionsgemisch wurde dann für Hydroxamsäuresynthese verwendet. Entsprechende Hydroxamsäure hat einen Schmelzpunkt von  $93^\circ\text{C}$  und wurde mittels IR,  $^1\text{H}$ -NMR und UV charakterisiert. IR:  $3081, 3059, 3022\text{ cm}^{-1}$  (CH-Banden von 4-Oxybenzophenyl),  $1620, 1665\text{ cm}^{-1}$  (Hydroxamsäuregruppe), UV  $\lambda_{\text{max}}=245, 286, 315, 355\text{ nm}$ , NMR:  $\delta(\text{CH}_2\text{-O-Ar})\ 4.1\text{ppm}$ .

**Synthese von 11-Methacrylamido-undecylsäureethylester [153 ]:**

11 g (4 mmol) von 11-Aminoundecylsäureethylesterhydrochloride wurde in 100 ml von Methylenchlorid gelöst, auf dem Eisbad gekühlt und 2 Ml (15 mmol) von Triethylamin wurde zugetropft. 0.5 ml (5mmol) von Methacriloylchlorid wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und zu der Lösung von Ester zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem zutropfen 2 Stunden auf dem Eisbad gerührt, dann mit Eiswasser gewaschen und Methylenchlorid wurde abdestilliert. Das Produkt wurde zur Synthese der Hydroxamsäure nach allgemeiner Synthesevorschrift ohne Reinigung verwendet. Die entsprechende Hydroxamsäure ist mit der Ausbeute von 45% synthetisiert. Schmelzpunkt 87°C. Charakteristische IR-Bande 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O des Amides).

**3.1.3 Synthese den Hydroxybisphosphonsäuren**

Die Hydroxybisphosphonsäuren wurden aus den entsprechenden Carbonsäuren synthetisiert. Die Synthesemethodik wurde aus [154] adaptiert.

**Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese von 18-Hydroxyoctadecan-18,18-diphosphonsäure und 11-Amino-1-18-Hydroxyundecyl-1,1-diphosphonsäure-Hydrochlorid:**

In einem 250 ml Dreischalkolben mit dem Tropftrichter und Rückflusskühler wurde die entsprechende Carbonsäure in Methansulfonsäure (Sigma-Aldrich, >98%) gelöst (Konzentration etwa 200 g/L). Der Rückflusskühler wurde mit -10°C kalter Flüssigkeit gekühlt und mit einem Getter mit NaOH verbunden. Das Gemisch wurde auf 65°C erhitzt und zweifacher molarer Überschuss von  $\text{PCl}_3$  wurde innerhalb von 20 Minuten zugetropft, und das Reaktionsgemisch wurde bei 65°C 24 Stunden gerührt. Danach wurde das Gemisch auf 25°C gekühlt und beim starken Rühren mit dem 1.5-fachen Volumen von Eiswasser versetzt und 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 20°C gekühlt, pH wurde mit NaOH-Lösung auf pH1.5 eingestellt und die Suspension wurde 2 Stunden bei 0-5°C gehalten. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Eiswasser und aus 1:1 Ethanol-Wasser-Gemisch umkristallisiert. Die Ausbeute lag bei etwa 55-75%. Endprodukte wurden mittels NMR ( $^{31}\text{P}$   $\delta$  18.7), und FTIR charakterisiert.

**3.1.4 Synthese den Phosphorsäuremonoalkylesters**

Die Phosphorsäureestergruppe ( $\text{O-PO}_3\text{H}_2$ ) lässt sich in der Reaktion von einer Alkoholgruppe mit Polyphosphorsäure synthetisieren.

**Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese (Phosphorsäuremono-octadecylester und Phosphorsäuremono-(12-methylaminododecyl)ester).**

Das entsprechende Alkohol (Octadecanol oder 12-Bromododecanol) wird im Diisopropylether (bei der Konzentration von 100 g/L) gelöst und zu einer auf 40°C vorgewärmten Mischung aus Polyphosphorsäure und dem Diisopropylether beim Rühren zugetropft. Molares Verhältnis zwischen Polyphosphorsäure und dem Alkohol etwa 1.2:1. Die Lösung wird dann 8 Stunden bei 40°C gerührt. Es bilden sich zwei Phasen, die untere Produktphase wird hellgelb, die Etherphase ist klar. Die hellgelbe Produktphase wird mit dem gleichen Volumen des Wassers unter Rückfluss 8 Stunden gekocht. Wasserüberschuss wird abdestilliert und das Rohprodukt wird mit

Wasserdampf gereinigt, in Ethanol getrocknet und filtriert und anschließend wieder in Essigsäureethylester aufgenommen und gewaschen.

Phosphorsäuremono-(12-bromoalkyl)ester wird zur Synthese von Phosphorsäuremono-(12-methylaminododecyl)ester im Ethanol gelöst, unter Rückfluss mit 10-fachem Überschuss von Methylamin gekocht. Nach dem Abdestillieren von Ethanol und Methylamin fällt das Produkt aus und wird durch Umkristallisieren aus 1:1 Ethanol/Wasser gereinigt. Die Endprodukte wurden mittels NMR und FTIR charakterisiert.

## 3.2 Probenpräparation und Durchführung der Messungen

### 3.2.1 Tensiometrische Untersuchungen

Für die Kontaktwinkelmessungen wurden die aufgedampften Magnesiumproben oder aus dem Barren geschnittenen Proben (78x39,5x4,5 mm) aus HPMG (hochreines Magnesium) und Legierungen AZ91 und AM20 verwendet.

Die Objektträger aus Glas 2x8 cm wurden mit Piranha-Lösung gereinigt, mit bidest. Wasser gespült und in Stickstoffstrom getrocknet. Piranha-Lösung wird aus 2 Volumenteilen konz. 95% Schwefelsäure und 1 Volumenanteil 30%iger Wasserstoffperoxydlösung hergestellt. Bei Gebrauch dieser aggressiven Lösung ist extreme Vorsicht angebracht (Schutzbrille und Handschuhe). Vor dem thermischen Bedampfen der Gläser mit Magnesium wurden sie zusätzlich in der Bedampfapparatur mit Luft- und Argonplasma gereinigt. Das 3N-Magnesium von der Fa. Goodfellow wurde bei Vakuum von  $10^{-5}$  mbar und der Aufdampfgeschwindigkeiten von 1-2 nm/sec direkt auf das Glas ohne Zwischenschicht aus Chrom oder Titan aufgedampft. Nach dem Bedampfen wurden die Proben über den Trockenperlen aufbewahrt.

Die aus dem Barren geschnittenen Proben wurden im siedenden Aceton oder Spezialbenzin entfettet, mit trockenem Isopropanol gespült und in Stickstoffstrom getrocknet.

Zur Herstellung der Magnesiumhydroxid-Konversionsschicht wurden die Proben in 20%-iger Lösung von NaOH 2 Stunden bei Raumtemperatur behandelt, mit bidest. H<sub>2</sub>O gespült und in Stickstoffstrom getrocknet. Die Dicke der so hergestellten Magnesiumhydroxidschicht beträgt etwa 100-150 nm.

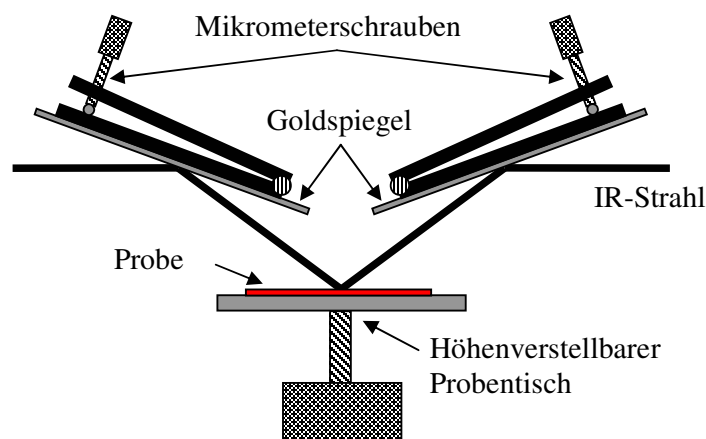
Die Adsorptionsversuche wurden meist aus den 1 mM Lösungen der zu adsorbierenden Substanzen in Isopropanol (99.9 %, wasserfrei, Acros) oder in Isooktan (99.5%, Acros) durchgeführt. Die Proben wurden nach der Adsorption mit dem reinen Lösungsmittel gespült und in Stickstoffstrom getrocknet.

Die Kontaktwinkelmessungen wurden unmittelbar nach der Adsorption bei Raumtemperatur auf dem Randwinkelmessgerät (Fa. „ERMA“, Tokyo) sowohl bei dem steigenden Volumen des Tropfens von bidest. Wasser (Vortschritt-Winkel) als auch bei dem kleiner werdenden Tropfen (Rücktrittswinkel) durchgeführt. Für jede Probe wurden an verschiedenen Stellen die Kontaktwinkel von mindestens 5 Tropfen vermessen und die Mittelwerte der Kontaktwinkel genommen.

### 3.2.2 RAS-FTIR – Messungen

Für die RAS-FTIR-Messungen wurden meist die gleichen Substrate verwendet, wie für Tensiometrie. Die IR-Messungen wurden auf dem FTIR-Spektrometer „5SXC“

der Firma Nicolet ausgestattet mit einem flüssigstickstoffgekühltem MCTA-Detektor. Wegen höher Empfindlichkeit des Detektors wurde der IR Strahl durch ein quadratisches Fenster abgeschwächt. Für quantitative RAS-IR-Messungen wurde die Geometrie des Strahles auf der Probenoberfläche bestimmt und auf den Proben eingezeichnet. Der Probentisch enthielt eine Vorrichtung zum gleichen Plazieren der Proben, so dass eingezeichneter Bereich immer mit dem Strahl übereinstimmt. Die Abb. 3.1 zeigt die Skizze des Aufsatzes für die RAS-Messungen.

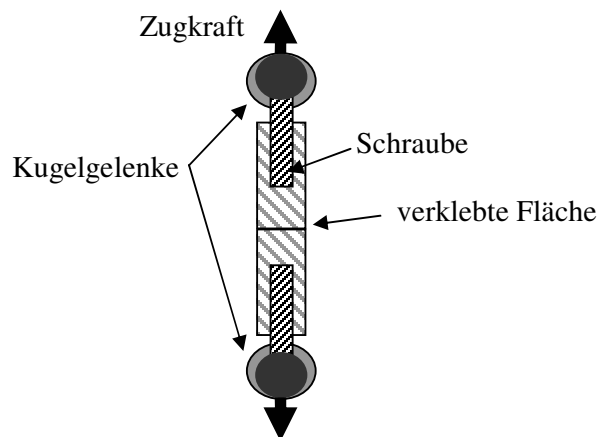


**Abb. 3.1 Die Skizze der RAS-FTIR Messapparatur.**

Die IR-Messungen wurden bei der maximalen Auflösung des Gerätes ( $2\text{cm}^{-1}$ ) und mindestens 256 Scans durchgeführt. Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm OMNIC 5.1 der Firma Nicolet eingesetzt.

### 3.2.3 Klebeversuche und Adhäsionstests

Die Reißfestigkeit der Klebeverbindungen wurde auf den verklebten zylindrischen Proben mit dem Diameter von 15 mm gemessen. Die Proben wurden vor dem Verkleben mit 1200-Schleifpapier geschliffen, in siedendem Aceton oder Spezialbenzin entfettet mit Isopropanol gespült und in Stickstoffstrom getrocknet. Die Skizze der Messgeometrie ist in der dargestellt.



**Abb. 3.2 Skizze der Messgeometrie bei den Zugversuchen.**

Die Zugversuche wurden auf der Zugmaschine mit der konstanten Geschwindigkeit von 0.5 mm/min durchgeführt, dabei wurden die Zeit und die Kraft auf einem Rechner gespeichert. Die Reißspannung und Reißweg wurden aus den Messkurven ermittelt.

Für Peeling-Test wurde die Beschichtung mit einem 1mm engen Netz aus 10x10 Schnitten versehen, die bis zur Metalloberfläche reichen. Ein Klebeband wurde darauf geklebt, dann in einem Zug abgezogen. Der Anteil der von der Metalloberfläche abgelösten Quadrate ist ein Maß für die Haftung. Peeling test wurde auf den aus Barren geschnittenen Proben durchgeführt.

### 3.2.4 Fluoreszenzspektroskopische Messungen

Die Fluoreszenzspektren und Kinetik der Fluoreszenzintensität wurden auf dem Spektrometer „Spex Fluorolog 1680“ in Reflektionsgeometrie aufgenommen. Der Winkel zwischen dem primären Strahl und der Probenoberfläche wurde so gewählt, dass der reflektierte Strahl nicht von dem Detektor erfasst wird. Als Proben wurden meist die mit Magnesium bedampften Probenträger verwendet, die auf die Größe von etwa 1x1cm geschnitten wurden. Der Farbstoff (Natriumsalz der Perylentetrasulfonsäure NPTA, Fa. Kodak) wurde auf die Proben durch Schleuderbeschichtung aus 0.1 g/l Lösung in Methanol aufgebracht.

### 3.2.5 Polymerbeschichtung

Zur Beschichtung der Magnesiummaterialien in dieser Arbeit wurden drei handelsübliche Polymere angewendet, die sowohl alleine als Beschichtungen eingesetzt werden, oder als Bindemittel in der Beschichtungsindustrie. Zur Untersuchungen in dieser Arbeit wurden die Polymere ohne zusätzlichen Komponente wie Pigmente, Stabilisatoren usw. eingesetzt.

**Polyvinylbutyral (Mowital B30H)** der Fa. Höchst, ist ein Thermoplast, hat eine gute Laugebeständigkeit, Adhäsion zu den polaren Oberflächen und wird industriell als Haftvermittler in Metallbeschichtungen verwendet. Kann unvernetzt angewendet werden, oder durch die Reaktion der Alkoholgruppen mit Isocyanatgruppen der Polyurethanen vernetzt werden. Die wichtigen Eigenschaften des Mowitals:

Dichte	1,1 g/cm <sup>3</sup> ,
Polyvinylacetalgehalt	75 - 78 %
Polyvinylacetatgehalt	1 - 4 %
Polyvinylalkoholgehalt	18 - 21 %
Mittlere Molmasse $M_w$	57000 g/mol

Wasseraufnahme eines 0,1 mm Films nach 24 h Lagerung in Wasser bei 20 °C 4-6 %

Mowital wurde aus der verdünnten Lösungen in TFH (15-50 g/l) oder Isopropanol (15-25 g/l) durch Schleuderbeschichtung oder Tauchlackieren aufgetragen.

**Zweikomponent Epoxidlack** der Firma „Solutia“: Harz EP301 (auf Bisphenol-A Basis) und der Härter EH641 (aliphatischer Polyamin). Dieser Epoxidlack wird als Bindemittel in den Antikorrosionslacken eingesetzt und besitzt nach den Firmenangaben sehr gute Adhäsion, niedrige Wasserpermeabilität und gute Laugebeständigkeit. Der Epoxidlack wurde aus etwa 80 g/l Lösung der Komponenten

in Methylethylketon durch Tauchbeschichtung aufgetragen. Nach dem Entweichen des Lösungsmittels wurde die Beschichtung nach Firmenvorschrift 24 Stunden bei 60°C ausgehärtet.

**Einkomponent Polyurhetanlack** der Firma „Solutia“ PU428 wird durch Reaktion der Isocyanatgruppen mit Luftfeuchtigkeit ausgehärtet. Kann auch als Härter in Kombination mit Mowital verwendet werden. Polyurhetanlack wurde aus der Lösung in Methylethylketon durch Tauchlackieren aufgetragen. Zur Aushärtung wurde die Beschichtung in der staubfreien Atmosphäre für 24 Stunden bei 60°C getempert.

### 3.2.6 Rasterkraftmikroskopische (AFM) Messungen

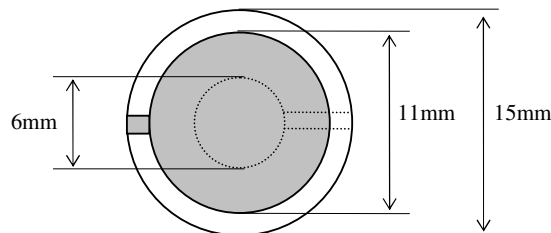
Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein kommerzielles Gerät (Nanoscope III Extended Multimode) der Fa. Digital Instruments mit einem D-Scanner verwendet. Dieser hat einen maximalen Scanbereich von 15  $\mu\text{m}$  in der Lateralen und einen von 4  $\mu\text{m}$  in der Vertikalen. Die trockenen Proben wurde im Tapping Modus, mit einer Siliziumspitze der Fa. Olympus vermessen. Diese hatte eine Federkonstante von 42 N/m und eine Resonanzfrequenz von 285 kHz. Die Bilder wurden auf einem PC mit der von der Fa. Digital Instruments bereitgestellten Software „Nanoscope Ver.5.3“ bearbeitet. Die Messung unter Wasser wurde im Kontaktmodus mit einer weichen (etwa 5 N/m) Siliziumnitridspitze durchgeführt.

Die aus Barren geschnittenen HPMG und AZ91 Proben wurden für AFM-Messungen mit 1200 Schleifpapier, dann mit Schleifpasten mit 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  Körnigkeit und anschließend mit OPS-Diamant-Polierflüssigkeit poliert. Als Kühlmittel beim Polieren wurde das Gemisch aus Ethanol und Glycerin verwendet.

### 3.2.7 Messungen auf Schwingquarzmikrowaage

#### *Messung der Resonanzfrequenzen und Resonanzbandbreiten.*

Die Quarzmikrowaagemessungen wurden auf den beidseitig plan polierten Quarzen mit dem Diameter von 15 mm von der Fa. Quarz Technik GmbH angewendet. Die Abb. 3.3 zeigt einen Quarz mit Elektroden. Die Seite mit der größeren Obelektrode ist die Arbeitsseite des Quarzes, in meisten Experimenten war die Arbeitselektrode aus Magnesium. Die Elektroden wurden auf die Quarze im Vakuum thermisch aufgedampft.



**Abb. 3.3 15mm - Quarzresonator mit Elektroden**

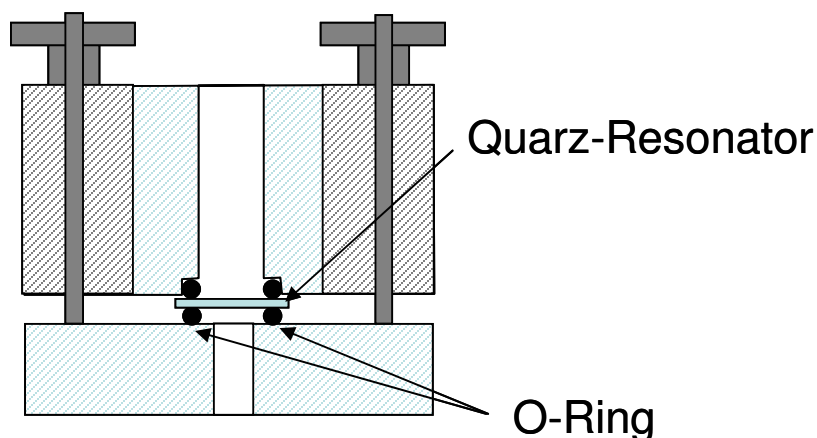
Vor dem Aufdampfen der Elektroden die Quarze wurden mit Piranha-Lösung gereinigt. Nach der Reinigung wurden die Quarze mit destilliertem Wasser gespült und



im Stickstoff-Strom getrocknet. In der Bedampfungsapparatur wurde die Quarzoberfläche zusätzlich mit Plasma gereinigt.

Die kleinere Rückelektrode wurde aus Gold (250-300 nm) mit einer dünnen haftvermittelnden Zwischenschicht aus Chrom (5-10 nm) aufgedampft. Die Arbeitselektrode wurde aus dem hochreinen (3N-Mg der Fa. Goodfellow) direkt auf den gereinigten Quarz aufgedampft.

Nach der Bedampfung wurden die Quarze mit Magnesiumelektroden im Exikator über dem Trockenmittel aufbewahrt.



**Abb. 3.4. Die Messzelle für Quarzmikrowaagen-Messungen**

Die Zelle für Quarzmikrowaagen-Messungen ist in der Abb. 3.4 dargestellt. Die Teile der Zelle, die mit der Lösung auf dem Quarz in Kontakt kommen wurden aus Teflon gemacht.

Zur Messung der Resonanzfrequenzen und Bandbreiten der Resonanz wird der Netzwerkanalysator A5100E der Fa. Agilent eingesetzt. Der Analysator wird von einem PC mit einem Programm „QTZ“ von D. Johannsmann angesteuert. Die von dem Netzwerkanalysator aufgenommenen Impedanzspektren werden auf den PC übertragen und mit den Lorenz-Resonanzkurven angepasst. Aus der Anpassung resultieren die Werte für Resonanzfrequenz  $f$  und halbe Halbwertsbreite der Resonanzkurve  $\Gamma$ . Die Resonanzfrequenzen und Bandbreiten für mehrere Obertöne des Quarzes werden nacheinander bestimmt. Es wird versucht möglichst viele Obertöne des Quarzes aufzugreifen, allerdings erschweren die anharmonischen Nebenmoden die Anpassung bei sehr hohen Obertönen. Normalerweise werden die Frequenzen und Bandbreiten von der Grundfrequenz des Quarzes und die von 3,5,7,9,11,13,15 Obertönen experimentell bestimmt und gespeichert.

Auf dem frisch bedampften Quarz wurden die Frequenzen und Bandbreiten für den Referenzzustand aufgenommen. Später wurden die Frequenzen und Bandbreiten nach jeder Oberflächenbehandlung, wenn welche durchgeführt wurde, mindestens 5 Minuten lang aufgenommen. In den Korrosionsprozessen wurden die Frequenzen und Bandbreiten über bestimmte Zeitabstände gespeichert.

### **Analyse der QMW-Daten**

Die Analyse der QMW-Daten bietet zwei Möglichkeiten. Die erste besteht darin, dass aus der Resonanzfrequenzverschiebung nach Sauerbrey-Gleichung (Gl. 2.13) die

Massenänderung in den Schichten auf dem Quarz-Resonator berechnet wird. Dabei werden die viskoelastischen Eigenschaften der Schichten vernachlässigt. Zur Bestimmung der Sauerbrey-Masse wird häufig der etwas stabilere dritte Oberton verwendet.

Die zweite Analysemöglichkeit erlaubt aus den Daten über Frequenzverschiebung und Bandbreiten für mehrere Obertöne sowohl die Massenänderung als auch die viskoelastischen Eigenschaften der Schichten auf dem Quarz mittels akustischer Modellierung zu bestimmen. Dafür wird das Modelling-Modul des Programms „QTZ“ eingesetzt.

In akustischer Modellierung wird eine Anpassung der experimentell ermittelten Abhängigkeit der  $\delta f$  und  $\delta \Gamma$  von der Obertonordnung  $n$  mit einem Modell durchgeführt und daraus werden die Masse und viskoelastischen Eigenschaften des Systems auf dem Quarz ermittelt.

Das Modell in dem Programm „QTZ“ berücksichtigt zwei Schichten auf jeder Seite des Quarzes (eine Schicht ist normalerweise die Elektrode) und ein Medium für jede Quarz-Seite. Die Parameter der einzelnen Schichten sind die Schichtdicke, Dichte, real ( $J'$ ) und imaginär ( $J''$ ) Teil der komplexen Schernachgiebigkeit ( $J^* = J' + iJ''$ ) des Materials, und die Exponenten  $\alpha$  und  $\beta$  in der Frequenzabhängigkeit der Nachgiebigkeit. Die Parameter des Mediums (bulk) im Kontakt mit Quarz sind seine Dichte, und Real- ( $\eta'$ ) und Imaginärteil ( $\eta''$ ) der Viskosität und die Exponenten  $\alpha$  und  $\beta$  in der Frequenzabhängigkeit der Viskosität.

Durch Einsetzen einiger Parameter im Modell gleich Null kann das Modell auf verschiedene häufig auftretende Experimentkonfigurationen reduziert werden. Zum Beispiel durch Setzen der zweiten Schichtdicke auf der Rückelektrode und der Dichte des Mediums auf der Rückelektrode gleich Null reduziert sich das Modell auf die Konfiguration aus einem Quarz mit Elektroden und der Polymerschicht auf einer der Seiten, der einseitig im Kontakt mit Flüssigkeit ist.

Für die Anpassung der Experimentaldaten sollen die bekannten Eigenschaften des Systems von dem Benutzer eingegeben werden. Die Unbekannten können per Hand optimiert werden, indem man sie schrittweise ändert und optimale Anpassung der experimental gemessenen  $\delta f$  und  $\delta \Gamma$  mit dem Modell sucht. Allerdings können die gesuchten Parameter für die automatische Anpassung freigegeben werden und das Programm passt selbst die Experimentaldaten mit dem Modell an, und findet die entsprechenden Parameter. Zur automatischen Anpassung kann man alle Parameter des Modells freigeben, allerdings sollen nur physikalisch sinnvolle und nicht zu viele gleichzeitig angepasst werden.

Für die Analyse dieser Arbeit wurden immer nur Dicke und Schernachgiebigkeit der Schicht auf der Forderelektrode angepasst. Die imaginären Teile der Schernachgiebigkeiten und Viskositäten, die durch das Anpassen der Bandbreitenverschiebungen  $\delta \Gamma$  ermittelt werden, wurden wegen sehr kleiner Werte in den dünnen Filmen ebenfalls vernachlässigt. Als Frequenzabhängigkeit der Nachgiebigkeit  $\alpha$  wurde für alle Polymerfilme -0.1 vorausgesetzt.

### ***Messung der Spannung in den Elektroden auf dem Quarz-Resonator***

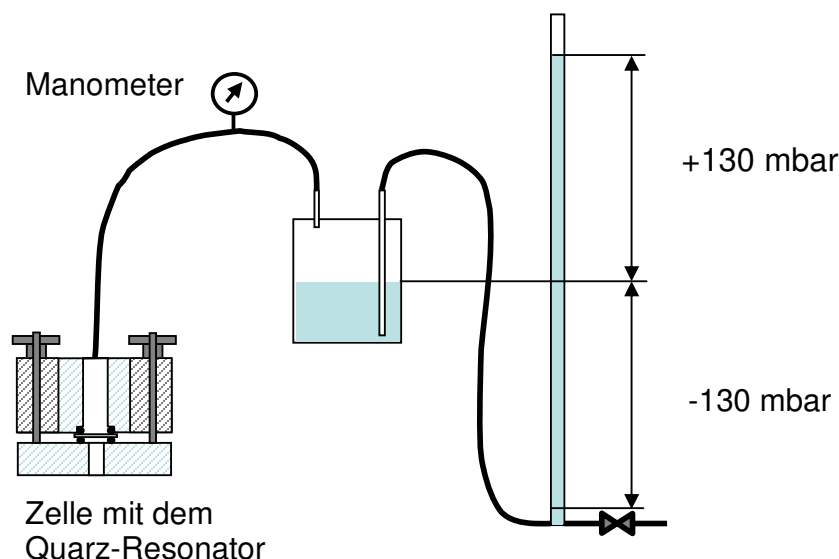
Für Messung der inneren Spannung in den Elektroden und deren Änderung in Korrosionsprozessen wurde etwas modifizierte Methode, die von Heusler [135] beschrieben wurde, angewendet. Die Messung der Spannung basierte auf dem

Kompensieren der Verbiegung des Quarzes, die diese Spannung verursacht, durch hydrostatischen Druck auf einer der Quarzseiten. Der Druck, der die innere Spannung kompensiert wird ermittelt, indem man den Druck ändert, die dadurch hervorgerufene Frequenzverschiebung  $\delta f$  registriert und die Druckabhängigkeit der Frequenzverschiebung mit der Funktion in Gl. 3.1 anpasst.

$$\delta f = a(p - p_0)^2 \quad (3.1)$$

$a$  – ist eine Konstante, und  $p_0$  – der Druck, der die innere Spannung in Elektroden kompensiert.

Die Änderung des Druckes wurde mit dem Aufbau in Abb. 3.5 durchgeführt.



**Abb. 3.5 Die Skizze des Aufbaus zur Messung der Spannungen in den Elektroden**

Die untere Öffnung eines 2,7 Meter langen vertikal befestigten Rohres wird durch ein Schlauch mit einem geschlossenen, mit Wasser halbvollem, Gefäß verbunden. Der Unterschied in Wasserniveaus zwischen dem Rohr und dem Gefäß resultiert in einem Unter- oder Überdruck in dem Gefäß. Durch platzieren des Gefäßes auf der mittleren Höhe des Rohres, Befüllen des Rohres mit Wasser und langsames Ablassen des Wassers, kann man in dem Gefäß, und in der damit verbundenen Quarzmikrowaagenzelle den Luftdruck zwischen etwa +130 cm Wassersäule (mbar) und -130 mbar variieren. Der Druck wurde mit einem elektronischen Manometer gemessen und auf dem PC gespeichert. Ein voller Durchlauf von +130 bis -130 mbar dauert etwa 9 Minuten.

Das Einbauen von dem Quarzkristall in der Zelle bringt selbst gewisse Verspannungen, die aber dadurch minimiert wurden, dass sehr weiche Dichtungsringe verwendet wurden, der Druck auf den Quarz bei dem Zusammenbauen der Zelle durch speziellen Abstandshalter konstant gehalten wurde, und vor der Messung eine Zeit von mindestens 24 Stunden zur Relaxation der Verspannungen gegeben wurde.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Auswahl der Magnesiumspezifischen Gruppen für Haftvermittlermoleküle

Das Konzept von molekularen Haftvermittlern basiert auf einer langkettigen organischen bifunktionellen Substanz mit zwei chemischen Funktionen an ihren Enden, die sich aus Lösung an der Werkstoffoberfläche spontan mit hohem Umsatz adsorbieren lässt und dank ihrer langen Kohlenwasserstoffkette eine dichte, organisierte Schicht mit Barrierefunktion gegen korrosiven Medien bilden kann. Eine der beiden funktionellen Gruppen, die so genannte magnesiumspezifische Gruppe, soll eine kraftschlüssige, wasserbeständige Anbindung dieser Schicht an die Magnesiumoberfläche gewährleisten, und die zweite Funktion, die polymerspezifische Gruppe, die Anbindung von Polymeren als weitere Schicht an dieser Haftvermittlerschicht gewährleisten soll.

Wie es in [9] gezeigt wurde, sind die langkettigen monofunktionellen Alkylphosphonsäuren in der Lage, sich an der Oberfläche von Mg und deren Legierungen zu adsorbieren. Die dabei entstehenden Schichten weisen eine Schutzfunktion gegen Korrosion auf. Die FTIR-Analyse von Adsorbaten auf Magnesiumhydroxyd-Pulver hat bewiesen, dass die Phosphonsäuregruppen chemisch gebunden sind. Damit ist bereits ein Teil des Haftvermittlerkonzeptes erfüllt. Es ist also nicht nur eine chemische Anbindung der Haftvermittlerschicht an der Oberfläche erzielt worden, sondern auch Bildung einer Schicht, die Barriere-Funktion erfüllt. In den ersten Experimenten mit Ethylaminododecylphosphonsäure [9] war es nicht gelungen eine Schutzwirkung nachzuweisen. Also erfordert die weitere Entwicklung des Konzeptes der selbstorganisierenden organischen Haftvermittlerschichten die Synthese und Untersuchung von bifunktionellen Haftvermittlermolekülen, was eine der Ziele der vorliegenden Arbeit war.

Im Laufe der Untersuchungen von Koppers [9] wurden die bifunktionellen Phosphonsäuren von Adler et al. [8] patentiert. Obwohl alle Untersuchungen von Adler nur auf Aluminiumlegierungen durchgeführt wurden, wurde die Formulierung des Patentes auf alle Materialien aus Aluminium und Magnesium erweitert und es ist der Bedarf entstanden, andere, nicht durch dieses Patent geschützte Substanzen zu finden, die die Eigenschaften des Magnesium-Polymer-Verbundes verbessern können. Außerdem stellen im Falle der bifunktionellen Haftvermittler mit der Phosphorsäurefunktion ihre hohe Reaktivität und die harten Synthesebedingungen ein Hindernis dar, das durch die Wahl einer anderen magnesiumspezifischen Gruppe umgangen werden kann.

Als Grundkonzept zur Wahl der Magnesiumspezifischen Gruppen wurde das Säure-Base-Konzept verwendet. Die Oberfläche von Magnesiumhydroxid ist mit einem isoelektrischen Punkt von pH=12 sehr alkalisch, so dass die magnesiumspezifische Haftgruppe sauren Charakter haben sollte. Für das Gleichgewicht von Säure/Base Reaktionen gilt [29]:

$$\Delta pK_s = pK_{S1} - pK_{S2} \quad (4.1)$$

$$\Delta pK_s = pK(\text{protonenabgebendes-}) - pK(\text{protonenaufnehmendes System})$$

Nach J.C. Bolger [155] gilt für das Gleichgewicht der Wechselwirkungen zwischen Metalloberfläche mit Oxyd/Hydroxid-Schicht und der adsorbierenden Verbindung:

$$\Delta S = pK_S - \text{IEPS} \quad (4.2)$$

$$\Delta B = \text{IEPS} - pK_B \quad (4.3)$$

Je kleiner der  $\Delta$ -Wert ist, desto größer ist der Anteil der mit der Oberfläche wechselwirkenden Moleküle und damit auch die Bindungsstärke der Wechselwirkung. In der Tabelle 4.1 sind typische Werte von  $\Delta S$  für verschiedene Substanzklassen dargestellt.

**Tabelle 4.1 Wechselwirkungen der Substanzklasse mit der Magnesiumhydroxydoberfläche.**

Phosphonsäuren >>	Carbonsäuren >>	Phenole >>	Amine >>	Wasser >>	Alkohole >>	Ketone
$\Delta S_1 = -11 / \Delta S_2 = -6.4$	$\Delta S = -7.5$	$\Delta S = -2$	$\Delta S = 2$	$\Delta S = 3$	$\Delta S = 4$	$\Delta S = 8$

Aufgrund dieser Überlegungen wurden zwei neue Gruppen gefunden, die als magnesiumspezifische in Frage kommen können. Nach dem Säure Base-Konzept sollten die Hydroxamsäuregruppen ( $pK_a=9.48$ ) [156] und Hydroxydiphosphonsäuren ( $pK_{a1} = 1$ ;  $pK_{a2}=2.5$ ;  $pK_{a3}=6.7$ ;  $pK_{a4}=10.8$ ) [157] als magnesiumspezifische Funktionen geeignet sein. Die Säurekonstanten von Alkylphosphonsäuren sind  $pK_{a1}=1$ ;  $pK_{a2}=5.6$  [158]. Die Hydroxamsäuren sind bekanntlich [122] in der Lage, sich auf vielen Metalloxyden zu adsorbieren. Die Synthese von Hydroxamsäuren verläuft unter wesentlich milderen Bedingungen, so dass auch die Substanzen mit empfindlichen Gruppen, z.B. die Methacrylatgruppe, sich synthetisieren lassen. Es kann auch eine andere Gruppe von Interesse sein, und zwar die Hydroxydiphosphonsäuregruppe. Die Synthesebedingungen sind zwar nicht viel milder, als bei den Phosphonsäuren, dafür ist die Synthese-Reaktion relativ einfach und die Löslichkeit von Erdalkalimetallsalzen dieser Säuren ist sehr schlecht. Die langkettigen organischen Substanzen mit dieser Gruppe finden ihre Anwendung in der Medizin als Calciumbinder in Arzneimitteln gegen Calciummangel der Knochen.

Die Substanzen, die auf die Fähigkeit sich spontan auf Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxyd zu adsorbieren untersucht wurden, sind in der Tabelle 4.2 aufgeführt.

**Tabelle 4.2 Die auf die Fähigkeit sich auf der Magnesiumoberfläche zu adsorbieren untersuchten Substanzen.**

Molekül	Abkürzung	Formel
Octadecylhydroxamsäure	C <sub>18</sub> -HS	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -C(O)NOH
18-Hydroxyoctadecan-18,18-diphosphonat	C <sub>18</sub> -HDPS	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -C(OH)(PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Octadecylphosphonsäure	C <sub>18</sub> -PS	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> -PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>
Mono-n-octadecyl Ester von Orthophosphorsäure	C <sub>18</sub> -PSE	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> -O-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>

Die Phosphonsäure und Phosphorsäureester, von denen bekannt ist, dass sie sich adsorbieren können, wurden als Referenz genommen.

Wenn die magnesiumspezifische Haftgruppe die Anforderungen erfüllt, sollte die Substanz sich mit dieser Gruppe spontan an der Mg-Oberfläche adsorbieren bzw. chemisorbieren und eine geordnete, dichtgepackte Schicht mit einer Barrierefunktion bilden. Da die untersuchten Substanzen eine hydrophobe Alkylgruppe besitzen, wird die mit dem Haftvermittler belegte Oberfläche hydrophob. Der Grad der Hydrophobisierung der Oberfläche lässt sich durch die Messung von Kontaktwinkel des Wassertropfens auf der Oberfläche bestimmen und dieser Winkel kann als Maß für die Güte der Schicht dienen. Bei Vergrößerung des Wassertropfens auf der Probenoberfläche misst man den Vorrückwinkel, der meist größer ist als der bei Verkleinerung des Tropfens messbaren Rückzugswinkels. Die Differenz zwischen Vorrück- und Rückzugskontaktwinkel bezeichnet man als Kontaktwinkelhysterese. Ihre Größe ist von Rauigkeit, Morphologie, chemischen Homogenität der Festkörperoberfläche und von molekularen Reorganisationsprozessen an der Grenzphase abhängig. Um den Rauigkeitseinfluss auf die Kontaktwinkel zu verringern, wurden glatte aufgedampfte Magnesiumoberflächen verwendet. Die Rauigkeit (RMS, Gl. 4.4) von diesen Oberflächen, gemessen mit AFM auf der Fläche  $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ , betrug etwa 17 nm.

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum (Z_i)^2}{n}} \quad (4.4)$$

wo  $Z_i$  ist der Abstand des  $i$ -n Bildpunktes von der Mittelfläche und  $n$  ist die Anzahl der Punkte im AFM-Bild [159].

Es wurde die Adsorption der gewählten Substanzen sowohl auf den Proben mit der natürlichen, unter Laborbedingungen bildenden Oxyd/Hydroxyd Schicht untersucht, als auch auf den Proben mit der in 20% wässriger NaOH Lösung erzeugten Konversionsrandschicht aus Magnesiumhydroxyd, da diese Magnesiumhydroxidschicht, entstanden bei hohem pH, eine passivierende Wirkung hat [160].

Die untersuchten Substanzen wurden aus hochverdünnten Lösungen meist bei Raumtemperatur im Tauchverfahren aufgetragen. Das Lösungsmittel für die Auftragung der Haftvermittlerschichten soll nach mehreren Kriterien gewählt werden. Es soll die Substanzen gut genug lösen, selbst nicht, oder sehr langsam mit Magnesium reagieren, möglichst ungiftig und zugänglich sein. Die Lösungen von Substanzen in beiden Lösungsmitteln hatten Konzentrationen von 1 mM, obwohl nicht alle Substanzen in solchen Konzentrationen löslich sind, und bei einigen die Lösungen mit Bodensatz verwendet wurden. Für die Zeiten der Tauchbehandlung mit der Haftvermittlerlösung wurden 10 und 20 Minuten als technisch relevante und 24 Stunden als genug lange zur Gleichgewichtseinstellung gewählt. Da die Substanzen sowohl polare als auch unpolare Teile haben, wurden zwei Lösungsmittel ausgewählt – Isopropylalkohol als polares und Isooktan als ein unpolares Lösungsmittel. Isopropylalkohol wurde gewählt, weil er im Vergleich zu den anderen Alkoholen (Methanol und Ethanol) nur sehr langsam mit Mg reagiert, dabei ein sehr gutes Lösungsmittel für alle getestete Substanzen ist.

Die Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4 zeigen die Ergebnisse von tensiometrischen Untersuchungen.

**Tabelle 4.3 Kontaktwinkel von Wasser auf den Proben mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  - Konversionsrandschicht**

Substanz	Lösungsmittel	Kontaktwinkel, grad (Vorrück-/Rücktritt*)		
		Behandlungszeit		
		10 min	30 min	24 Stunden
C <sub>18</sub> -PS	i-PrOH	145/125	145/125	145/125
	i-Oktan	51	61	121
C <sub>18</sub> -PSE	i-PrOH	145/125	145/125	145/125
	i-Oktan	70	90	145
C <sub>18</sub> -HS	i-PrOH	77	90	90
	i-Oktan	127	129	145/120
C <sub>18</sub> -HDPS	i-PrOH	130	134	136
	i-Oktan	42	108	136

\* die Rücktrittkontaktwinkel von Proben, bei denen sie messbar waren.

**Tabelle 4.4 Kontaktwinkel von Wasser auf den Proben mit natürlicher Oxidschicht**

Substanz	Lösungsmittel	Kontaktwinkel, grad (Vorrück-/Rücktritt*)		
		Behandlungszeit		
		10 min	30 min	24 Stunden
C <sub>18</sub> -PS	i-PrOH	133	135	135
	i-Oktan	92	108	115
C <sub>18</sub> -PSE	i-PrOH	133	138	138
	i-Oktan	125	115	130
C <sub>18</sub> -HS	i-PrOH	77	127	135
	i-Oktan	107	127	140
C <sub>18</sub> -HDPS	i-PrOH	125	126	121
	i-Oktan	50	58	100

\* die Rücktrittkontaktwinkel von Proben, bei denen sie messbar waren

Auf allen Proben außer denjenigen, die mit C<sub>18</sub>-PS, C<sub>18</sub>-PSE aus Isopropanol und mit C<sub>18</sub>-HS aus i-Oktan behandelt wurden konnten nur Vorrückwinkel gemessen werden. Bei der Messung des Rückzugswinkels, d.h. des Winkels der bei der Verkleinerung des Tropfens gemessen wird ist die Grundfläche des Tropfens nicht kleiner geworden, der Tropfen klebt auf der Oberfläche, und es kam also kein richtiger „Rücktritt“ zustande. Es ist immer eine dünne Schicht von Wasser zurückgeblieben. Da die aufgedampften Oberflächen sehr kleine Rauheit besitzen, ist diese große Kontaktwinkelhysterese auf die Inhomogenität der Oberfläche und auf die Reorganisationsprozesse an der Grenzfläche zurückzuführen. Die Adsorbatschichten auf diesen Proben sind also entweder nicht gleichmäßig, so dass der Wassertropfen an den unbedeckten hydrophilen Bereichen klebt, oder diese Schichten sind nicht dicht und gut genug geordnet, um den Zutritt von Wasser zur Magnesiumoberfläche zu verhindern und das Korrosionsprodukt-Magnesiumhydroxyd kann schon während der Kontaktwinkel-messung die Oberflächeneigenschaften der Probe verändern.

In Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4 sieht man, dass die langkettigeren C<sub>18</sub>-PS und C<sub>18</sub>-PSE, wie auch erwartet wurde, am besten die Oberfläche von Magnesium mit gezielt

erzeugtem Hydroxydkonversionsrandschicht hydrophobisieren. Schon nach 10 Minuten Behandlung in 1 mM Isopropanollösung bei Raumtemperatur erreichen die Kontaktwinkel ihr Maximum. Die Probenoberfläche von den Proben nach der Behandlung ist vom Wasser nicht benetzbar, so dass Wassertropfen sich auf dieser Oberfläche wie ein Quecksilbertropfen verhalten. Das weist darauf hin, dass es auf der Oberfläche eine hochgeordnete Schicht gibt, wo die organischen Moleküle mit ihren hydrophoben Methylgruppen nach draußen geordnet sind. Aus Isooktan hydrophobisiert die Phosphonsäure die Oberfläche langsamer. Die Hydroxamsäure ist auch zur Hydrophobisierung der Proben mit einer definiert erzeugten Konversionsrandschicht fähig. Aber nur im Falle von Octadecylhydroxamsäure aufgetragen aus Isooktan ist auch der Rücktrittskontaktwinkel von Wasser messbar und vergleichbar groß ist wie der von Phosphonsäuren. Aus isopropanolischer Lösung hydrophobisieren allerdings Hydroxamsäuren die Probenoberfläche weit schwächer. C<sub>18</sub>-HDPS hydrophobisiert zwar die Probenoberfläche sowohl aus Isopropanollösung als auch aus Isooktanlösung, die Rücktrittskontaktwinkel sind aber nicht zu messen gewesen.

Im Falle von Proben mit natürlicher Oxydschicht, die unter normalen Bedingungen an Labor-Luft auf dem Magnesium entsteht und dies vor weiterer Oxidation schützt, haben die tensiomtrische Messungen andere Ergebnisse gebracht. Bei keiner der getesteten Substanzen konnten die Rücktrittskontaktwinkel gemessen werden. Der Wassertropfen blieb immer auf der Probenoberfläche kleben. Es konnten zwar die Vorrückwinkel von mehr als 90 Grad gemessen werden, allerdings hat sich die Probenoberfläche unter dem Tropfen in allen Fällen verfärbt, und es wurde auch eine Gasentwicklung beobachtet. Offenbar stellt die Magnesiumoxydschicht nicht nur selbst keinen Schutz gegen Wasser dar, sondern es ist auch keine der getesteten Substanzen in der Lage, sich auf diesem natürlichen Magnesiumoxyd in der Form einer Schicht zu adsorbieren, die eine ausreichende Wasserbarriere darstellt. So konnte das Wasser schon in wenigen Sekunden nach dem Auftropfen an die Metalloberfläche vordringen und mit Magnesium reagieren.

Die definiert erzeugte Konversionsrandschicht aus Magnesiumhydroxyd besitzt nicht nur eine stabilisierende Wirkung, sondern ist auch reaktiv genug, so dass die spontan aus der Lösung adsorbierten Substanzen eine dichte Schicht bilden können.

Deswegen wird im weiteren als Basis für die Haftvermittlerschichte die Konversionsrandschicht aus Magnesiumhydroxid verwendet, die bei hohem pH erzeugt wurde und beide neuen Gruppen (Hydroxamsäuregruppe und Hydroxibisphosphonatgruppe) werden weiter bei der Realisierung des Konzeptes untersucht.



## **4.2 RAS-FTIR und gravimetrische Untersuchung der Adsorption von Haftvermittlermoleküle**

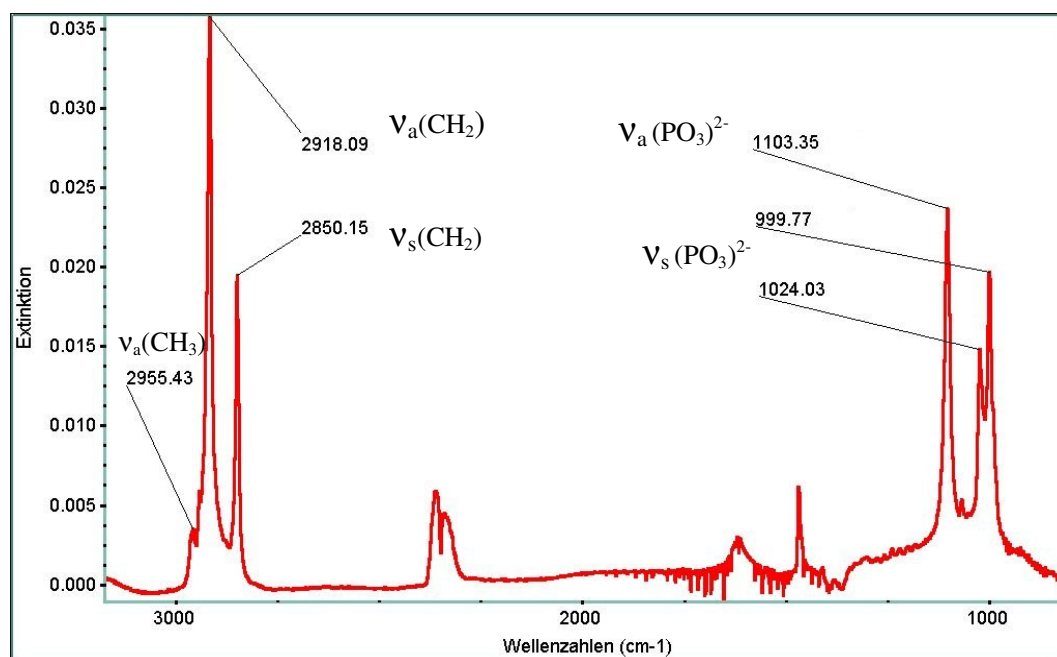
### **4.2.1 Untersuchung der Adsorption monofunktionaler Moleküle**

Zur Charakterisierung der adsorbierten Schichten auf der Magnesiumoberfläche wurde in dieser Arbeit die RAS-FTIR-Methode angewendet, da diese Methode nicht nur die Information über die Zusammensetzung der dünnen Schichten auf der reflektierenden Metalloberfläche liefern kann, sondern auch wichtige Information über die Ordnung und Orientierung der Moleküle in diesen Schichten, sowie über Anbindungssituation der Moleküle. Die sehr hohe Empfindlichkeit der FTIR-Spektroskopie erlaubt auch die quantitativen Messungen zur Bestimmung der Menge spezifischer Substanz auf der Oberfläche. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der RAS-FTIR-Untersuchungen an den adsorbierten Schichten von monofunktionalen Substanzen mit Magnesiumspezifischen Gruppen und von bifunktionellen Substanzen dargestellt und diskutiert.

Die Adsorption der Substanzen auf festen Oberflächen kann mit der Quarzmikrowaagenmethode verfolgt werden. Allerdings kann die Quarzmikrowaage nur die integrale Massenänderung messen, und nicht die Menge von einer bestimmten Substanz. Im Falle von Adsorption auf Magnesiumhydroxid kann auch die Reaktion von Wasser und  $\text{CO}_2$  aus der Lösung mit dem Magnesium und Magnesiumhydroxid die Ergebnisse beeinflussen.

In [9] wurde die Anbindungssituation von Phosphonsäuren auf Magnesium-Pulver mittels FTIR-Spektroskopie im Durchlicht untersucht. Die Empfindlichkeit eines MCT-A Detektors erlaubt die Anbindungssituation direkt auf der Oberfläche mit Hilfe der RAS-FTIR Spektroskopie zu beobachten.

Ein RAS-FTIR-Spektrum von einer aufgedampften Magnesiumprobe, die 24 Stunden lang in isopropanolischen Lösung der Octadecylphosphonsäure behandelt wurde, ist mit der Bandenzuordnung für die wichtigsten Banden von symmetrischer und antisymmetrischer Streckschwingungen ( $\nu_s$ ,  $\nu_a$ ) der Phosphonsäure-Gruppe und von dem Alkylrest in der (Abb. 4.1) dargestellt.



**Abb. 4.1.** RAS-Spektrum einer aufgedampften Magnesiumprobe mit KRS nach der 24-stündigen Behandlung in 10 mM isopropanolischen Lösung von Octadecylphosphonsäure.

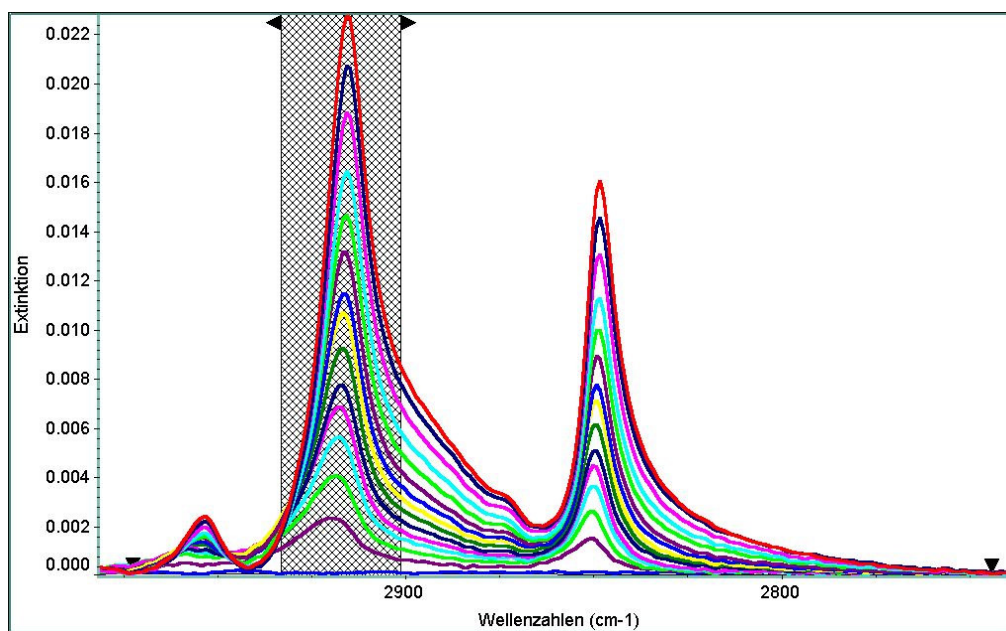
Im RAS-Spektrum (Abb. 4.1) von der adsorbierten Phosphonsäureschicht sieht man die Banden, die für das Phosphonsäureanion ( $\text{PO}_3^{2-}$ ) charakteristisch sind [161, 162] und keine Banden, die für freie Phosphonsäuregruppe charakteristisch sind. Außerdem sieht man noch an der Bandenlage von  $\nu_a(\text{CH}_2)$ -Bande ( $2918\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_s(\text{CH}_2)$ -Bande ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ) dass sich die Alkylreste in einem voll ausgestreckten, kristallinen, dichtgepacktem Zustand befinden, was für SAMs (Selbstorganisierende Monolagen) charakteristisch ist [138].

Zur Bestimmung der Menge von Phosphonsäuren auf der Oberfläche wurden die Kalibrierung der Spektren und die quantitativen Messungen durchgeführt. Dafür sollte zuerst überprüft werden, ob in diesem Fall die Änderung der Feldstärke in der Nähe von Metalloberfläche nicht zur nichtlinearen Abhängigkeit der Adsorption von der Substanzmenge (Schichtdicke) führt.

Da die  $\nu_a(\text{CH}_2)$ -Bande des Alkylrestes in den Spektren am stärksten ausgeprägt sind, wurde diese für eine Kalibrierung verwendet. Die für das Phosphonsäure-Anion charakteristischen Banden bei etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$ , die beweisen, dass die Phosphonsäure an der Oberfläche chemisch gebunden vorliegt, wurden für die Kalibrierung wegen schlechteren Signal/Rauschen Verhältnisses nicht verwendet werden.

Die Abb. 4.2 zeigt die FTIR-RAS-Spektren, die auf einer aufgedampften Magnesium Probe mit Konversionsrandschicht nach dem Auftropfen von aufeinander folgenden, immer gleichen Mengen Octadecylphosphonsäure aufgenommen wurden. Diese kleinen gleichen Mengen wurden in Form einer stark verdünnten isopropanolischen Lösung mittels einer Mikroliterspritze genau auf die mit dem IR-Strahl bestrahlte

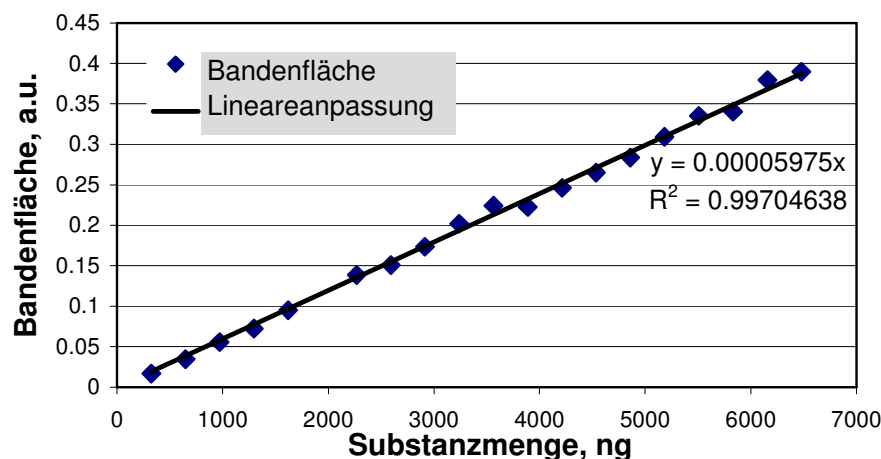
Stelle auf der Probe aufgetragen. Der Bereich der Spektren, wo die Bandenfläche mit Hilfe der Spektrenbearbeitungssoftware bestimmt wurde, ist dunkel bezeichnet.



**Abb. 4.2. FTIR-RAS Spektrenausschnitte der Probe mit unterschiedlichen Mengen C<sub>18</sub>-PS.**

Die Bandenfläche der  $\nu_a$  (CH<sub>2</sub>)-Bande wurde im Nicolet OMNIC Programm bestimmt und in Abb. 4.3 gegen die Menge der Octadecylphosphonsäure aufgetragen. Die experimentellen Daten wurden mit einer Gerade angepasst, die einen guten Korrelationskoeffizient aufweist und durch den Nullpunkt geht. Das bestätigt die prinzipielle Möglichkeit, eine Kalibrierung durchzuführen und die Substanzmengen in einem relativ großen Bereich über die Bandenflächen in IR-RAS-Spektren zu bestimmen.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Die Methode hat natürlich auch ihre Einschränkungen, die zu Fehlern führen können. Die Unterschiede in der Schichtdicke und Rauigkeit der Konversionsrandschicht auf den Proben, die durch Unterschiede in Bedingungen bei der Bedampfung und Behandlung entstehen, können die Steigung der Kalibrationsgerade beeinflussen, so sollte man nach Möglichkeit die Kalibrierung auf der gleichen Probe durchführen, auf der die Substanzmenge zu bestimmen ist, und die Bandenflächen auf unterschiedlichen Proben vorsichtig miteinander vergleichen.



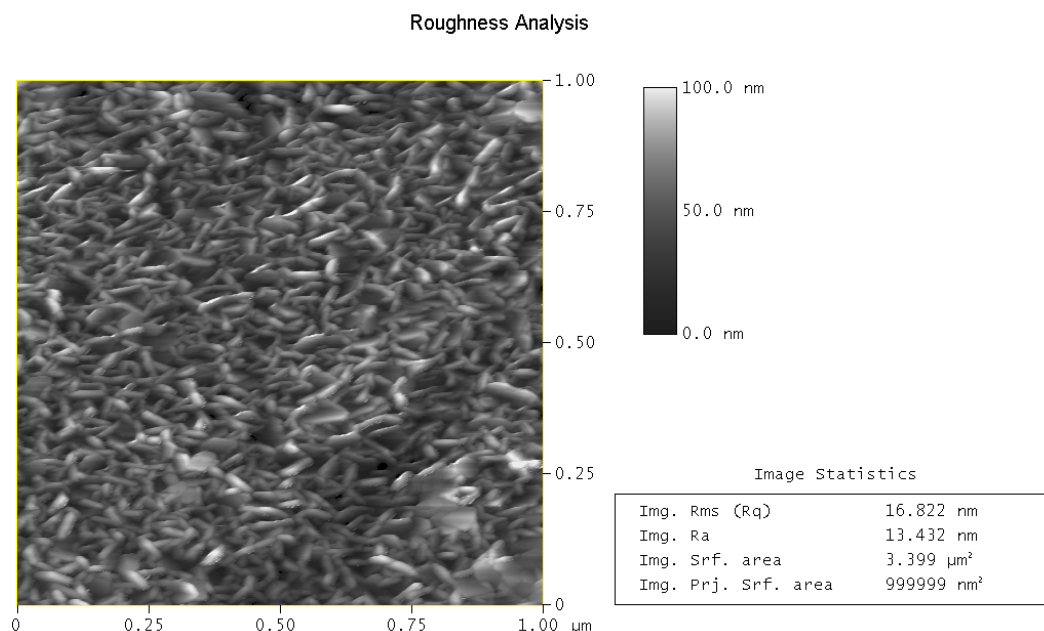
**Abb. 4.3. Abhängigkeit der Fläche unter der  $\nu_a$  ( $\text{CH}_2$ )-Bande in FTIR-RAS-Spektren von der Substanzmenge.**

Die Abhängigkeit der Feldstärke von der Entfernung von der reflektierenden Metalloberfläche und damit auch die nicht lineare Abhängigkeit der Absorption von der Probendicke (Abb. 2.3) kann im Falle der RAS-Geometrie zur Abweichungen vom Lambert-Beer-Gesetz führen [140]. Allerdings hat die Kurve in Abb. 4.3 ein nahezu lineares Verhalten, was mehrere Gründe hat. Der wichtigste Grund ist wahrscheinlich, dass während der Kalibrierung so kleine Mengen der Substanz zugegeben wurden, dass die Schichtdicke der adsorbierenden Schicht, und damit auch der Abstand zwischen adsorbierenden Molekülen und der Metalloberfläche sich nur in einem kleinen Bereich änderte.

Also kann man die Bandenflächen von  $\text{CH}_2$ -Banden auf verschiedenen Proben mit verschiedenen Substanzen einer Homologenreihe vergleichen, vorausgesetzt die Oberflächenbeschaffenheit der Proben (Rauigkeit und Magnesiumhydroxid-Schichtdicke) durch die gleiche Herstellung und Behandlung bei allen Proben gleich ist.

Um die Substanzmenge auf den mit Phosphonsäure beschichteten Proben zu bestimmen wurde die Additionsmethode verwendet. Die Kalibrierung wurde direkt auf der Probe durchgeführt, auf der die Substanzmenge zu bestimmen war, indem man auf diese Probe, wie oben beschrieben, zusätzlich eine bestimmte Menge von Octadecylphosphonsäure aufgetragen und die RAS-Spektren aufgenommen hat. Die Bandenflächen wurden dann gegen die Menge der zusätzlichen Substanz aufgetragen und über die Steigung der entstandenen Gerade wurde die Substanzmenge auf der Probe am Anfang bestimmt. Die Substanzmenge wurde nach diesem Verfahren drei Mal auf einer Probe bestimmt und gemittelt. Da die Strahlgeometrie von einem quadratischen Fenster in der RAS-Zelle bestimmt wird, ist die Fläche zugänglich, auf der diese Substanzmenge verteilt ist. Wenn man davon ausgeht, dass eine Octadecylphosphonsäuremolekül einen Van-der-Waals Durchmesser von 0.3 nm hat, und daraus die Substanzmenge auf dieser Fläche bei der vollständigen Belegung ausrechnet, dann kommt man auf die Substanzmenge, die etwa 2.3 Mal kleiner ist, als die Menge, die auf der Probe mit Magnesiumschicht auf Glas mit Konversionsrandschicht nach 30 Minuten Adsorption in 1 mM ispropamolischer Lösung der Octadecylphosphonsäure bestimmt wurde. Das liegt daran, dass die

effektive Fläche, die den organischen Molekülen für Adsorption zur Verfügung steht, wegen der Rauigkeit der Oberfläche größer ist, als die geometrische Fläche. Genau lässt sich diese effektive Fläche nur sehr schwer bestimmen, da die AFM prinzipiell nur die Fläche bestimmen kann, die für die vergleichbar große AFM-Spitze zugänglich ist und die Fläche unter oder zwischen Unebenheiten, wo sich die Haftvermittlermoleküle auch adsorbieren könnten, nicht erfasst. Die Abb. 4.4 zeigt eine AFM-Aufnahme der Magnesiumhydroxydoberfläche von den für RAS-FTIR verwendeten Proben. Die Oberfläche, die aus der AFM Aufnahme mit Hilfe des Programms „Roughness“ berechnet wurde („Img.Srf.Area“ im Bild), ist 3.4 Mal größer, als die Projektionsfläche des gemessenen Abschnittes ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ). Das Programm berechnet die Fläche als die Summe der Fläche aller Dreiecke, die von jeweils drei benachbarten Bildpunkten gebildet werden [159].

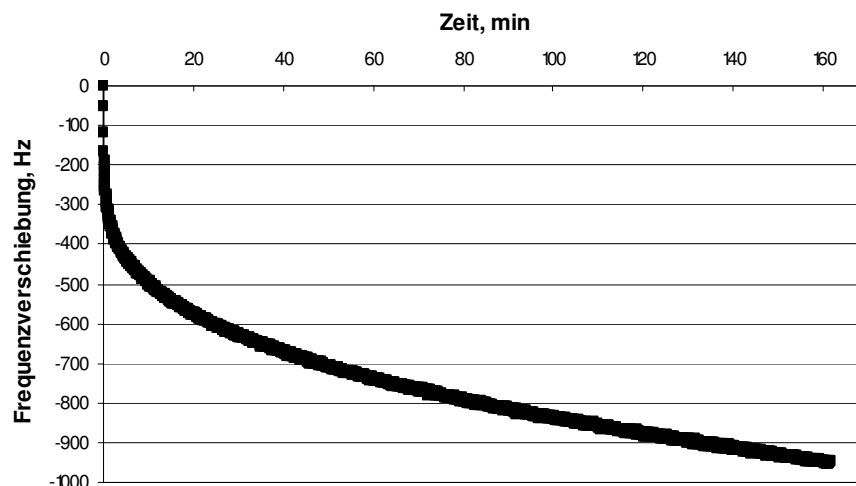


**Abb. 4.4. AFM-Aufnahme der Magnesiumhydroxydoberfläche auf der Probe für IR-Messungen.**

Die quantitativen IR-RAS Messungen hat also ergeben, dass die Octadecylphosphonsäure auf dem Magnesiumhydroxyd innerhalb von 30 Minuten eine Schicht in der Stärke etwas kleiner einer geschlossenen Monolage bildet.

Die Adsorption von Octadecylphosphonsäure wurde auch mit Hilfe der Quarzmikrowaage untersucht. Die

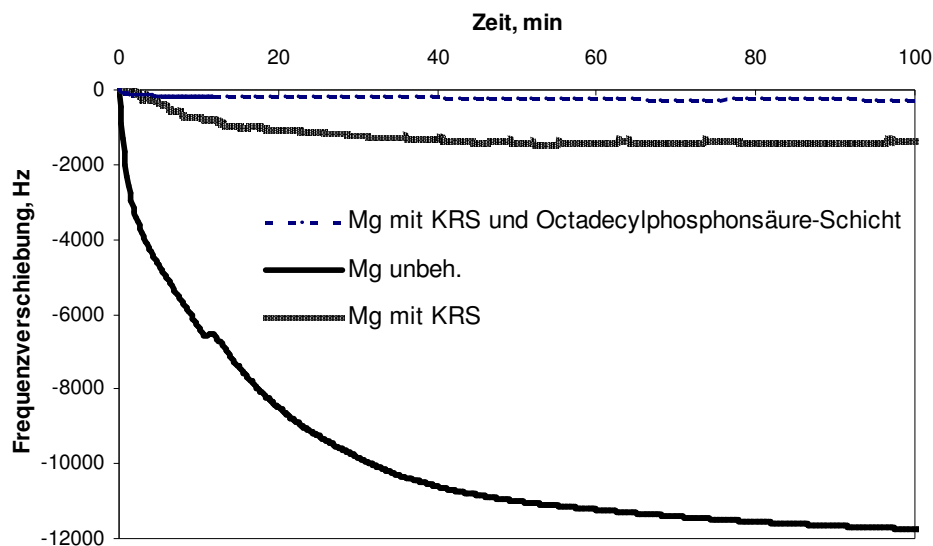
Abb. 4.5 zeigt die Frequenzänderung eines 10 MHz Quarzes mit Magnesiumelektrode mit Konversionsrandschicht in einer isopropanolischer Lösung von Octadecylphosphonsäure. Eine komplette Belegung der Oberfläche mit Phosphonsäuremolekülen, mit Annahme des Rauigkeitskoeffizienten von 3, würde eine Änderung von etwa 550 Hz hervorrufen. Diese Frequenzverschiebung ist in den ersten 25 Minuten der Adsorption erreicht. Die etwas größere Menge der Substanz in QMW-Messung, als in der quantitativen IR-Messung ist wahrscheinlich durch Adsorption anderer Substanzen (vor allem Wasser), die nicht bei den quantitativen IR-Messungen berücksichtigt werden, zu erklären.



**Abb. 4.5. Resonanzfrequenzverschiebung eines 10 MHz Quarzes mit der aufgedampften Magnesiumelektrode und KRS in einer 1 mM isopropanolischer Lösung der Octadecylphosphonsäure.**

Die Adsorptionskurve zeigt, dass es in den ersten Minuten die meiste Menge der Substanz adsorbiert, und dass es auch nach zwei Stunden die Adsorption erfolgt und es kein klares Abflachen der Kurve auftritt. Die Messung war unterbrochen nach 160 Minuten und wieder nach 16 Stunden fortgesetzt. Die Frequenzänderung nach 16 Stunden von etwa 1800 Hz entspricht etwa dreifacher Bedeckung der Oberfläche mit Rauigkeitskoeffizienten von 3 (also neunfache Bedeckung bei ebener Schicht). Die Form der Adsorptionskurve, ohne ein ausgeprägtes Abflachen, zeigt, dass es sich in diesem Fall nicht um einer Langmuir-Adsorption handelt, und dass die Octadecylphosphonsäure wahrscheinlich zur Bildung der Multilagen auf dem Magnesiumhydroxid fähig ist.

Die Barriereigenschaften der adsorbierten Octadecylphosphonsäure-Schicht zeigt die Abb. 4.6 Die Verschiebung der Resonanzfrequenz eines 10MHz-Quarzes mit aufgedampften Mg-Elektroden, Konversionsrandschicht und einer adsorbierten Schicht von Octadecylphosphonsäure in den ersten Minuten der Korrosion ist viel kleiner, als die von dem Quarz mit unbehandelter Elektrode oder von dem Quarz nur mit Konversionsrandschicht aus Magnesiumhydroxid, wobei die Anwesenheit der Konversionsrandschicht den größeren Unterschied zu unbehandelter Probe macht. Die Konversionsrandschicht aus dichtem Magnesiumhydroxid besitzt also eine bessere Barriereigenschaft, als eine viel dünnere Adsorbatschicht. Allerdings wirkt diese Schutz in direkten Kontakt mit Wasser nur begrenzte Zeit. Die wachsenden Korrosionsprodukte zerstören die Konversionsrandschicht es fängt schnelle Korrosion an, wo nicht alle Produkte guten mechanischen Kontakt mit der Oberfläche haben. Unter diesen Bedingungen gibt die Resonanzfrequenz nicht mehr die volle Information über die Prozesse an der Oberfläche und wurde nicht weiter aufgenommen. Das Auftreten starker Frequenzänderungen kam aber auf dem Quarz mit KRS und Octadecylphosphonsäure nach 140 Minuten, also etwa 30 Minuten später, als auf dem Quarz nur mit KRS.

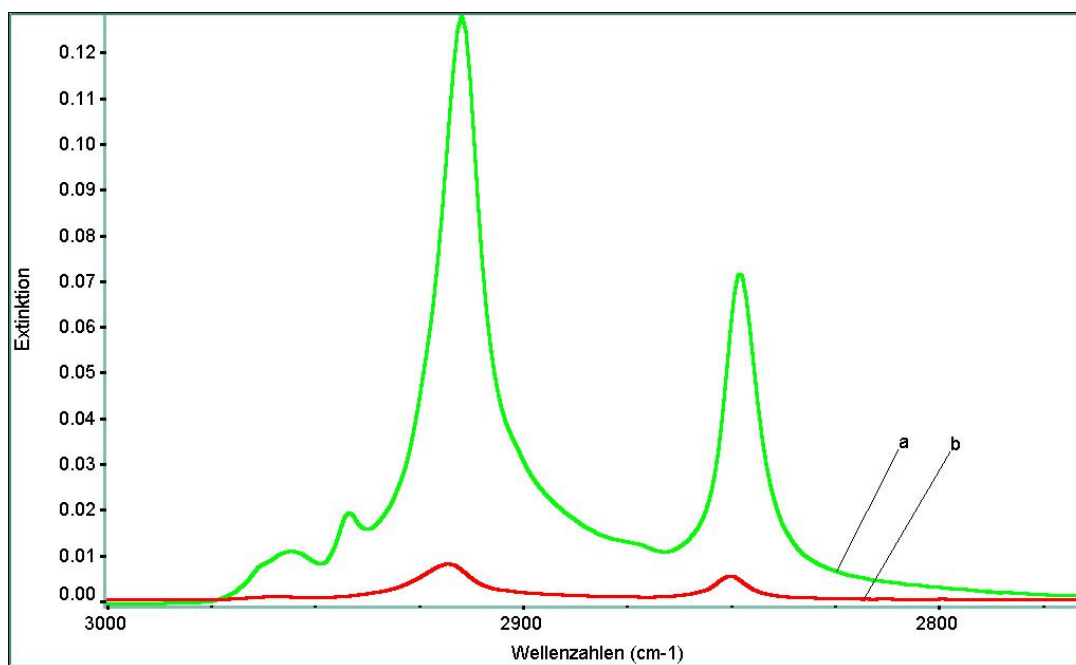


**Abb. 4.6. Frequenzverschiebung der Magnesiumbedampften 10 MHz Quarzkristallen in den ersten Minuten der Korrosion ohne Polymerbeschichtung unter Wasser (gesättigt mit  $\text{Mg}(\text{HO})_2$ ). KRS wurde in beiden Fällen 30 Minuten bei RT in einer 20% NaOH-Lösung erzeugt, Octadecylphosphonsäure wurde 30 Minuten lang aus 1 mM isopropanolischer Lösung adsorbiert.**

Da die Adsorption von Phosphonsäuren sehr schnell abläuft und die adsorbierte Schicht eine Schutzfunktion hat, sollte es möglich sein, die Phosphonsäuren sogar aus wässrigen Lösungen aufzutragen. In reinem Wasser löst sich allerdings Octadecylphosphonsäure ziemlich schwer, also es wurde eine 1 mM 1:1 Isopropanol-Wasser-Lösung der Octadecylphosphonsäure hergestellt und die Adsorption aus dieser Lösung durchgeführt. Die Probenoberfläche ist schon nach 10 Minuten Behandlung matt weiß geworden. Man konnte deutlich sehen, dass sich eine dicke Schicht auf der Oberfläche gebildet hat. Im FTIR-RAS Spektrum von dieser Probe (Abb. 4.7) erkennt man, dass die Bandenfläche, also die Substanzmenge, auf dieser Probe sehr viel höher ist, als die einer Monolage.

Trotz einer stabilisierenden Wirkung der Konversionsrandschicht verlaufen bei der Adsorption aus der wasserhaltigen Lösung gleichzeitig zwei Prozesse: Adsorption der Phosphonsäure und Korrosion von Magnesium, die Magnesiumhydroxid an die Oberfläche liefert. Aus der Tatsache, dass sich aus einer wasserhaltigen Lösung viel mehr Phosphonsäure abgelagert hat, wird klar, dass der Korrosionsprozess von Magnesium derart schnell verläuft, dass es die Ausbildung einer adsorbierten Phosphonsäureschicht mit Schutzfunktion stört und immer wieder frisches Magnesiumhydroxyd an die Oberfläche liefert, auf der Phosphonsäure sich weiterhin adsorbieren kann. Im Falle eines so reaktionsfähigen Metalls wie Magnesium sind die wasserhaltigen Lösungen offensichtlich nicht zur Durchführung von Adsorptionsprozessen geeignet.





**Abb. 4.7.** Spektrenausschnitte aus den RAS-Spektren der aufgedampften Magnesiumproben mit Konversionsrandschicht: (a) – die Probe, die 10 Minuten in 1 mM Lösung von Octadecylphosphonsäure in 1:1 i-PrOH/H<sub>2</sub>O-Gemisch behandelt wurde. (b) – die Probe, die 24 Stunden in 1 mM isopropanolische Octadecylphosphonsäurelösung behandelt wurde.

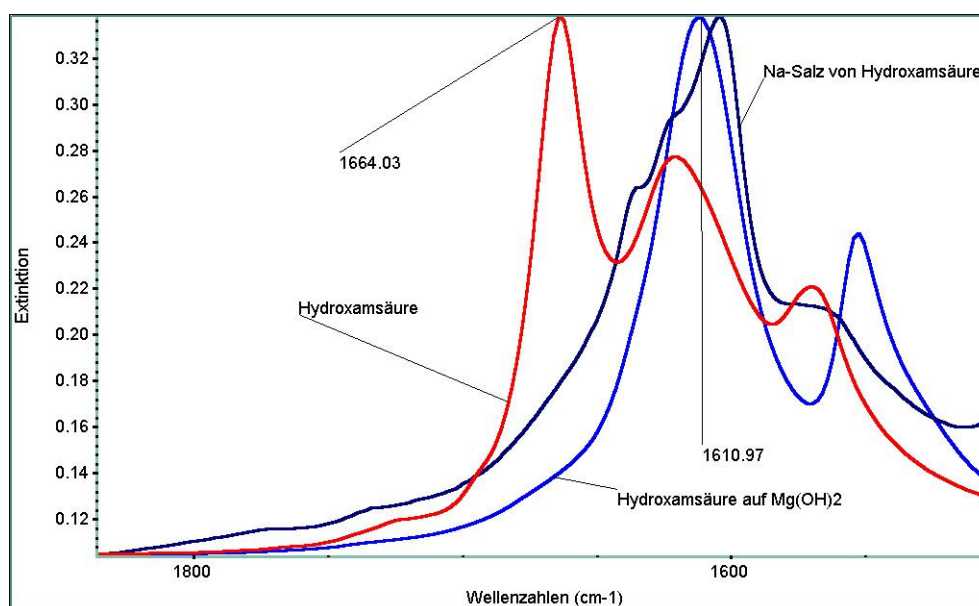
#### *Anbindungssituation von Hydroxamsäuren auf Magnesiumhydroxyd*

In Abb. 4.8 sind durchlicht (in KBr-Preßling) Spektren dargestellt, und zwar von reiner Dodecyldihydroxamsäure, vom Natriumsalz der Dodecyldihydroxamsäure und von Mg(OH)<sub>2</sub>-Pulver, das mit Dodecyldihydroxamsäurelösung in Isopropanol behandelt und anschließend mit Isopropanol gespült wurde. In den Spektren von adsorbierten Dodecylhydroxamsäure und von Natriumsalz dieser Säure ist die für Hydroxamsäuregruppe charakteristische C=O Bande bei 1664 cm<sup>-1</sup> nicht vorhanden, dafür ist die Bande bei 1610 cm<sup>-1</sup> deutlich zu sehen, die nicht im Spektrum der reinen Säure auftritt. Das deutet daraufhin, dass die Hydroxamsäure auf der Oberfläche von Magnesiumhydroxyd in chemisch gebundenem Zustand vorliegt.

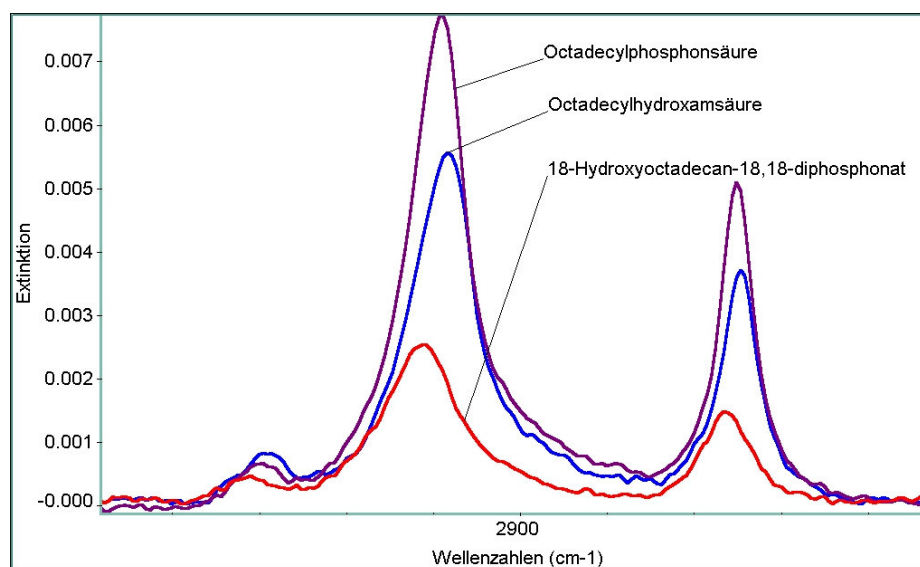
Da für die Kalibrierung die Bande des Alkylrestes mit 18 Kohlenstoffatomen verwendet wurde, kann man die Spektren von Substanzen mit dem gleichen Alkylrest auf den gleichbehandelten Proben miteinander vergleichen und in erster Näherung die Substanzmenge abschätzen.

In Abb. 4.9 sind die Ausschnitte aus RAS-Spektren von aufgedampften Proben mit Konversionsrandschicht dargestellt, die 24 Stunden lang mit Isooktanlösungen unterschiedlicher Haftvermittlern behandelt wurden.





**Abb. 4.8. Spektrenausschnitte aus den Durchlichtspektren von Dodecyl-dihydroxamsäure, deren Natriumsalz und von mit Dodecyl-dihydroxamsäure behandeltem  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Pulver**

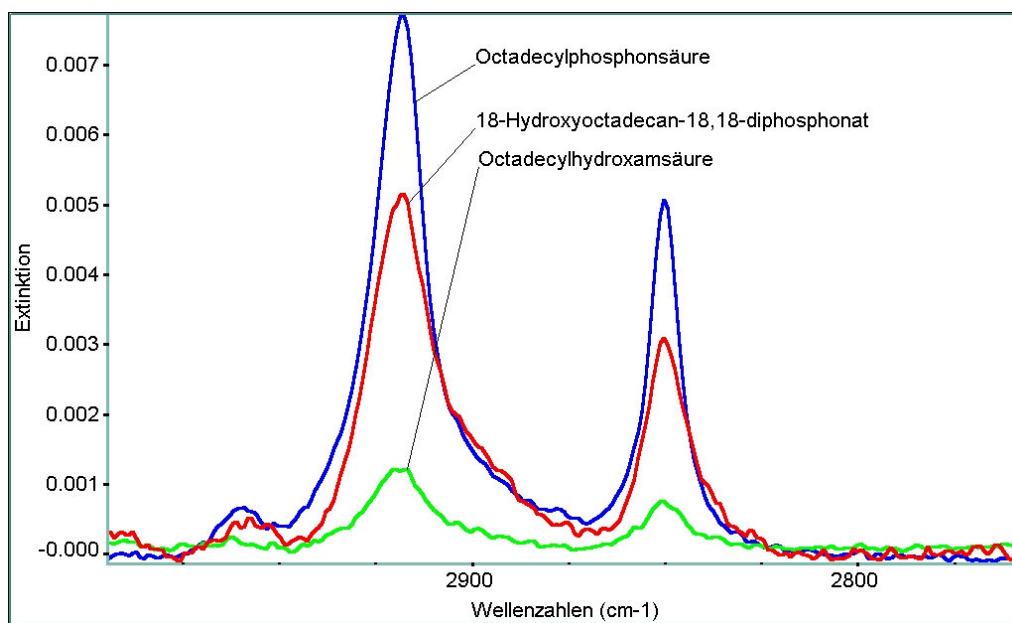


**Abb. 4.9. FTIR-RAS-Spektrenausschnitt von einer aufgedampften Mg-Probe mit Konversionsrandschicht. Die Proben wurden 24 Stunden lang in 1 mM Lösung in Isooktan von Octadecylhydroxamsäure und Octadecylhydroxydiphosphonsäure behandelt. Das Spektrum der Probe, die mit isopropanolischer Lösung von Octadecylphosphonsäure behandelt wurde, ist zum Vergleich dargestellt.**

Im Spektrum von Octadecylhydroxamsäure sieht man, dass die Alkylreste sich in einem kristallinen Zustand befinden (Banden-Lage, Bandenbreite). Die Bandenintensität ist aber kleiner als die im Spektrum der Probe mit Octadecylphosphonsäure, was kleinere Substanzmengen auf der Oberfläche bedeutet. Anhand des Spektrums der in Lösung der Hydroxydiphosphonsäure behandelten Probe sieht man, dass wesentlich weniger Substanz auf der Oberfläche vorhanden ist, und an

der Verschiebung der  $\nu_a(\text{CH}_2)$ -Bande und  $\nu_s(\text{CH}_2)$ -Bande ( $1923$  und  $1854\text{ cm}^{-1}$ ) und an der Bandenbreite kann man sehen, dass Alkylketten in nicht voll ausgestrecktem kristallinem Zustand sind. Die kleine Substanzmenge liegt wahrscheinlich an der sehr schlechten Löslichkeit dieser Säure im Isooktan. Diese Substanzmenge reicht aber um eine deutliche Hydrophobisierung der Oberfläche zu bewirken.

Das Spektrum der Probe, die mit einer isopropanolischen Lösung von Hydroxamsäure behandelt wurde (Abb. 4.10), erklärt, warum die Kontaktwinkelmessungen auf der Probe nach der Octadecylhydroxamsäurebehandlung keine deutliche Hydrophobität der Oberfläche nachgewiesen hat. Der Bandenintensität nach sind die Substanzmengen auf dieser Probe kleiner als bei der Phosphonsäure, so dass es wahrscheinlich keine geschlossene und dichte Schicht aus mehr oder weniger senkrecht zu Oberfläche stehenden Molekülen geben kann. Im Spektrum von mit Hydroxydiphosphonsäure behandelten Proben sieht man dagegen, dass die Substanzmenge größer ist, als die auf der in Isooktanlösung dieser Säure behandelten Probe, was mit der besseren Löslichkeit dieser Säure im Isopropanol zusammenhängt.

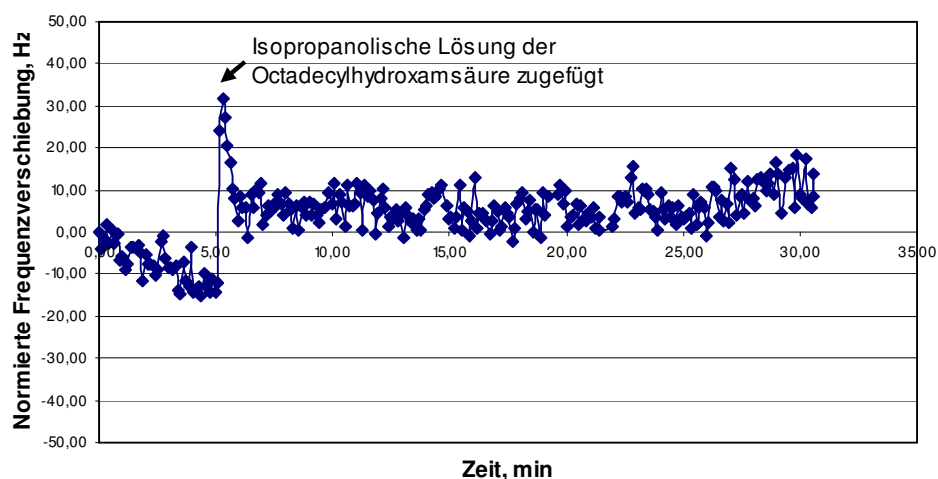


**Abb. 4.10. FTIR-RAS-Spektrenausschnitte der aufgedampften Magnesiumproben mit Konversionsrandschicht. Die Proben waren 24 Stunden lang in isopropanolischen Lösungen von Phosphonsäure, Hydroxamsäure und Hydroxydiphosphonsäure behandelt.**

Die Abb. 4.11 zeigt die normierte Resonanzfrequenz-Verschiebung  $\delta f/n$  eines 5-MHz Quarzes mit Magnesium-Elektrode, und Konversionsrandschicht erzeugt in 20% NaOH-Lösung, in Isopropanol nach dem zu reinem Isopropanol eine isopropanolische Lösung der Octadecylhydroxamsäure hinzugegeben.

Der kleine Anstieg sofort nach der Zugabe von Hydroxamsäurelösung ist durch Temperaturdifferenz der Lösungen zu erklären, und die Frequenzänderung von 25 Hz danach ist zu klein im Vergleich zu theoretischer Änderung, die man für 5 MHz Quarz ausgehend von voller Bedeckung der Oberfläche mit Hydroxamsäuremolekülen berechnen kann. Mit der Annahme, dass die reale Fläche wegen der Rauigkeit etwa vierfach so groß ist, wie die geometrische, sollte die Frequenzänderung etwa 120 Hz

betragen. Das bestätigt auch die Ergebnisse der Kontaktwinkel-Messungen und IR-Messungen wonach sich nur sehr kleine Substanzmenge auf der Oberfläche befindet. Außerdem zeigt die Messung, dass diese kleine Menge nicht dadurch zu erklären ist, dass die Moleküle des Magnesiumsalzes der Hydroxamsäure, die sich auf der Oberfläche bilden, sich im Isopropanol lösen können. In diesem Fall würde es zu einer positiven Frequenzänderung kommen.



**Abb. 4.11.** Normierte Frequenzverschiebung eines 5 MHz Quarzes in isopropanolischer Lösung der Octadecylhydroxamsäure.

Die wesentlich kleinere Menge von adsorbierter Hydroxamsäure ist also wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass die Acidität dieser Säure in Isopropanol nicht ausreicht und die Säure-Base-Reaktion mit Magnesiumhydroxyd nicht zur Bildung einer adsorbierten Schicht führt. Im Falle der Adsorption aus Isooktan wird die Bildung einer Schicht wahrscheinlich durch eine Physisorption der im Isooktan schwerlöslichen Hydroxamsäure an der polaren Magnesiumhydroxyd-Oberfläche begünstigt. Die Reaktion der Hydroxamsäure mit Magnesiumhydroxid findet wahrscheinlich erst nach der Physisorption statt, da die gebildeten adsorbierten Schichten nicht durch Spülen mit Isopropanol entfernt werden.

Die Untersuchungen an monofunktionellen Substanzen haben ergeben, dass die Hydroxamsäuregruppe und Hydroxydiphosphonsäuregruppe zumindest einen Teil von Anforderungen an magnesiumspezifischen Gruppen erfüllen. Die monofunktionellen langkettigen organischen Moleküle mit diesen Gruppen sind in der Lage die Magnesiumhydroxydoberfläche zu hydrophobisieren. Die Hydroxamsäure konnte zwar nur aus nichtpolaren Lösungsmitteln und in kleineren, als eine dichte Monolage voraussetzt, Mengen aufgetragen werden. Allerdings verläuft die Synthese dieser Gruppe unter milderer Bedingungen, als im Falle von Phosphonsäuren, was die Herstellung von bifunktionellen Haftvermittlern erleichtert und diese Gruppe auch zu einer möglichen Alternative zu den patentierten Phosphonsäuregruppen macht. Die Hydroxydiphosphonsäuregruppe kommt auch als Haftgruppe in Betracht, man sollte aber beachten, dass diese Gruppe größer ist als die anderen und dadurch die Ausbildung einer dichten Monolage sterisch erschwert und es ist zu erwarten, dass die Barriereigenschaften der entstehenden Schicht schlechter sind, als die von

Phosphonsäureschicht, was auch von sehr großen Kontaktwinkelhysterese bestätigt wird.

#### 4.2.2 Untersuchung der Adsorption von bifunktionellen Haftvermittler

Nachdem die magnesiumspezifischen Haftgruppen ausgewählt und getestet wurden, sollten die bifunktionellen Haftvermittler synthetisiert und untersucht werden. Von der zweiten funktionalen Gruppe wird erwartet, dass sie die Haftung von überliegenden Polymeren verbessert und im Idealfall die Polymere kovalent an die Oberfläche bindet. Für den Korrosionsschutz von Magnesium sind Beschichtungen auf der Basis von Epoxydharzen, Polyurethanen und acrylbasierte Beschichtungen geeignet. Bei den meisten Polymerbeschichtungen werden relativ niedermolekulare Komponenten der Beschichtung zunächst auf die Oberfläche aufgetragen und durch eine Reaktion zwischen den funktionellen Gruppen der Komponente vernetzt (ausgehärtet). Also soll die polymerspezifische Haftgruppe so gewählt werden, dass sie in der Lage ist, mit funktionalen Gruppen von diesen Polymeren zu reagieren. Die Auswahl der Gruppen ist aber meistens durch die Synthesemöglichkeit von entsprechenden bifunktionalen Haftvermittlern begrenzt.

Bei den Beschichtungen auf Epoxydharzbasis reagieren während der Aushärtung die Epoxydgruppen von einer Komponente mit Aminogruppen von anderer Komponente, also sollte die polymerspezifische Gruppe eine Aminogruppe oder Epoxydgruppe sein, oder mit einen von diesen Gruppen unter Aushärtebedingungen der Beschichtung reagieren. Es wurden folgende bifunktionelle Substanzen mit Aminogruppen synthetisiert:  $\omega$ -Methylaminododecylphosphonsäure (MAPS), Phosphorsäure-mono- $\omega$ -methylaminododecylester (MAPSE), Aminoundecylhydroxydiphosphonsäure (Amino-HDPS) und Aminoundecylhydroxamsäure (Amino-HS).

Die Beschichtungen auf Polyurethanebasis werden durch die Reaktion zwischen Isocyanatgruppe und Alkoholgruppe vernetzt. Die Isocyanatgruppe ist außerordentlich reaktiv, ist also als zweite funktionelle Gruppe von einem Haftvermittler weniger geeignet. Aber die sehr hohe Aktivität dieser Gruppe macht auch die Wahl der haftvermittelnden Gruppe leichter, sie reagiert sowohl mit Hydroxygruppen, als auch mit Aminogruppen, und fast alle Säuregruppen. Also zusätzlich zu den Substanzen, die für Epoxybeschichtungen geeignet sind, eignen sich auch noch  $\omega$ -oxydodecylphosphonsäure, Dodecyldiphosphonsäure und Dodecyldihydroxamsäure (DDHS).

Die Acryllacke werden durch ihre Doppelbindungen vernetzt, also soll die polymerspezifische Gruppe für Acryllacke eine genug aktive Doppelbindung besitzen, oder eine Gruppe aufweisen die mit Doppelbindung reagiert. Die Synthese von Phosphonsäuren mit einer Gruppe mit aktiven Doppelbindung (Acrylat oder Methacrylatgruppe) ist wegen der hohen Reaktivität dieser Gruppen nur über Silylesters möglich. Die Synthese ist kompliziert, mehrstufig und teuer, also es wurden keine Phosphonsäuren mit polymerspezifischen Gruppen mit Doppelbindung synthetisiert. Die Synthese von Hydroxamsäure mit Methacrylsäuregruppe ist dagegen relativ einfach. Also als Haftvermittler für Acryllackbeschichtungen wurde die  $\omega$ -Methacrylamidoundecyl-hydroxamsäure synthetisiert und untersucht.

Noch eine Gruppe wäre als polymerspezifische Funktion sehr interessant – die Benzophenonegruppe. Eine besondere Eigenschaft dieser Gruppe ist ihre UV-Aktivität. Bei ( $\lambda > 340$  nm) bildet diese Gruppe sehr aktive freie Radikale. Und diese Radikale sind in der Lage nicht nur mit Doppelbindungen in zum Beispiel Acryllacksystemen zu reagieren, sondern auch mit C-H Fragmenten von praktisch allen anderen Polymeren [163]. Ein Haftvermittler, der diese Gruppe hat, sollte also als universeller Haftvermittler für viele verschiedene Polymere einsetzbar sein. Vor allem wäre es im Falle von nicht reaktiven Polymeren interessant. Mit dieser Gruppe wurde die  $\omega$ -undecylhydroxamsäure synthetisiert.

Die untersuchten bifunktionellen Substanzen sind in der Tabelle 4.5 dargestellt.

Bei den meisten untersuchten bifunktionellen Haftvermittlern kann die Qualität der aufgetragenen Schicht nicht tensiometrisch untersucht werden, da der Kontaktwinkel der Polaren Endgruppenoberfläche sich nicht viel von dem Kontaktwinkel der KRS-Oberfläche unterscheidet. Also blieb nur die FTIR-RAS Methode zur Untersuchung.

**Tabelle 4.5. Die untersuchten bifunktionellen Substanzen**

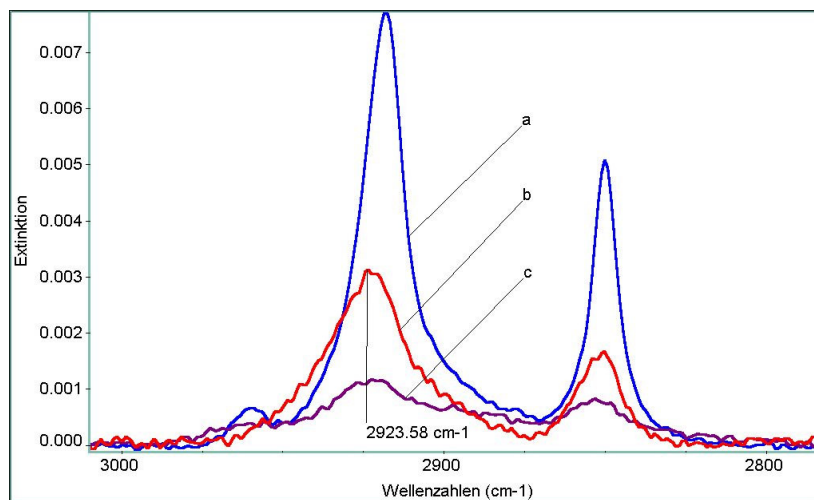
Molekül	Abkürzung	Formel
$\omega$ -Methylaminododecylphosphonsäure	MAPS	$\text{CH}_3\text{-NH-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-PO}_3\text{H}_2$
Phosphorsäure-mono- $\omega$ -methylaminododecylester	MAPSE	$\text{CH}_3\text{-NH-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-O-PO}_3\text{H}_2$
Dodecylidiphosphonsäure	DPS	$\text{H}_2\text{O}_3\text{P-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-PO}_3\text{H}_2$
$\omega$ -oxydodecylphosphonsäure	HPS	$\text{OH-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-PO}_3\text{H}_2$
Dodecylidihydroxamsäure	DDHS	$\text{HON(O)C-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-C(O)NOH}$
Aminoundecylhydroxydiphosphonsäure	Amino-HDPS	$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-C(OH)(PO}_3\text{H}_2\text{)}_2$
Aminoundecylhydroxamsäure	Amino-HS	$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-C(O)NOH}$
Methacrylamidoundecyl-hydroxamsäure	-	$\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)C(O)-NH-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-C(O)NOH}$
4-(11-Hydroxam)undecyloxybenzophenon	-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(O)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-C(O)NOH}$

#### **Auftragung bifunktionellen Substanzen**

Da die magnesiumspezifischen Haftgruppen Säuregruppen sind und die Amino-Gruppen basischen Charakter haben, neigen die bifunktionellen Haftvermittler mit Aminofunktion zur Bildung der inneren Salze, was ihre Löslichkeit sehr stark begrenzt. Die Methylaminophosphonsäure sowie die Aminoundecylhydroxydiphosphonsäure und Phosphorsäureester sind weder im Isopropanol noch in seinen Gemischen mit Wasser löslich. Nur wenn der pH der Lösung sich von neutralem unterscheidet und das innere Salz nicht mehr stabil ist, lösen sich diese Substanzen in Isopropanol und Isopropanol-Wasser Gemischen. Da Wasser in den Lösungen für die

Auftragung der Substanzen vermieden werden soll, kann das innere Salz entweder durch Zugabe von starker Lauge (wasserfreie ethanolische Lösung von KOH) oder einer starken Säure (trockene i-PrOH-Lösung von HCl) gelöst werden.

In Abb. 4.12 sind die Ausschnitte von RAS-Spektren von mit 1 mM isopropanolischen Lösungen des Natrium-Salzes der Methylaminododecylphosphonsäure und des Hydrochlorides dieser Säure behandelten, aufgedampften Magnesiumproben dargestellt. Zum Vergleich ist auch das Spektrum von Octadecylsäureadsorbat dargestellt.

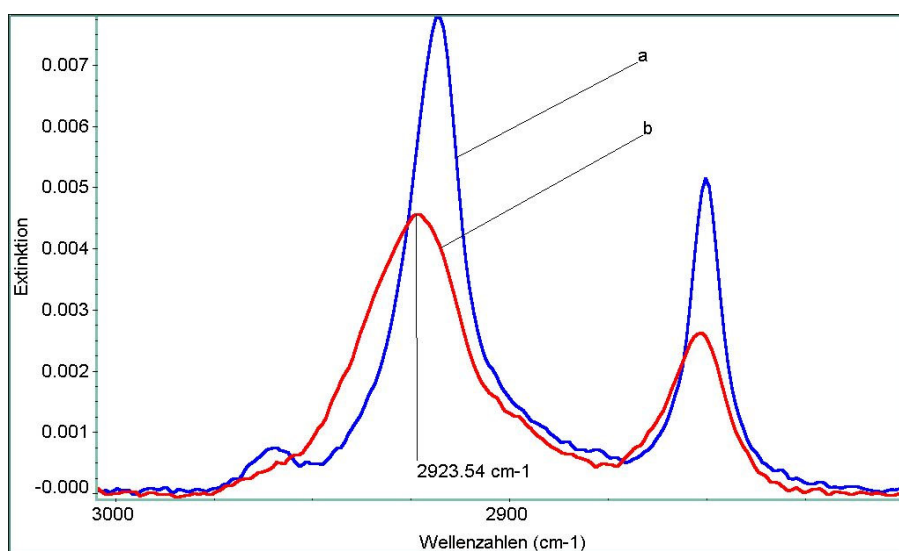


**Abb. 4.12. RAS-Spektrenausschnitte der Adsorbaten der Octadecylphosphonsäure (a), N-Methyl-11-amino-n-dodecyl-1-phosphonsäurehydrochlorid (b) und N-Methyl-11-amino-n-dodecyl-1-phosphonsäurenatriumsalz (c) auf aufgedampften Magnesiumproben mit Konversionsrandschicht.**

Man sieht an den Bandenintensitäten der  $\nu_a(\text{CH}_2)$ -Banden, dass im Falle des Natriumsalzes der Methylaminododecylphosphonsäure die Substanzmenge viel kleiner ist als auf der Probe, die in der Lösung des Hydrochlorides dieser Säure behandelt wurde. Die Bandenintensitäten der Methylaminododecylphosphonsäure und Octadecylphosphonsäure sind nicht direkt zu vergleichen, da die Alkylrestlänge unterschiedlich ist, aber die Bandenflächen unterscheiden sich nicht viel mehr, als die Alkylrestlängen von 12  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Falle der Methylaminododecylphosphonsäure und 17  $\text{CH}_2$ -Gruppen von Octadecylphosphonsäure. Dies bedeutet, dass die Methylaminododecylphosphonsäure etwa in der, für eine Monolage ausreichender Menge, auf der Oberfläche vorhanden ist. Die Bandenlage ( $2923\text{ cm}^{-1}$ ) lässt allerdings vermuten, dass die Alkylreste nicht kristallin gepackt sind, sondern in ungeordnetem Zustand vorliegen.

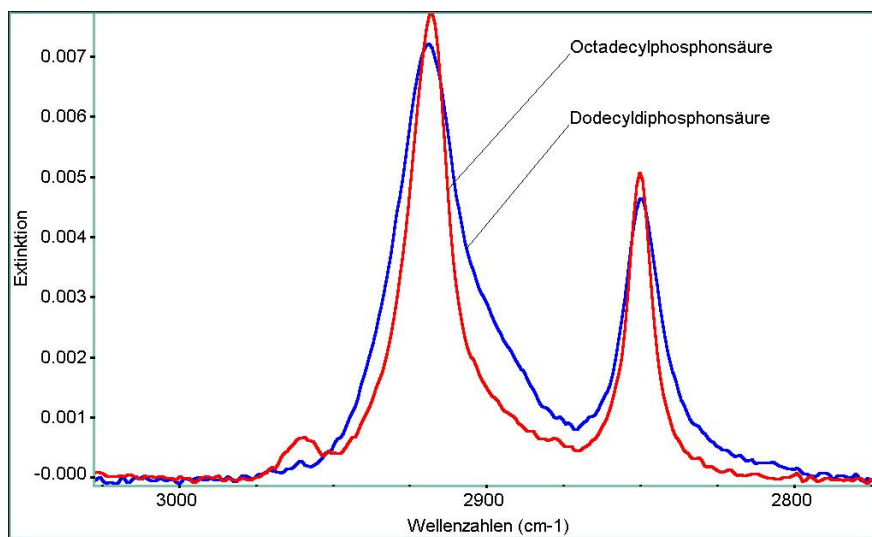
### ***12-Hydroxyundecylphosphonsäure***

Die 12-Hydroxydodecylphosphonsäure ist gut in Isopropanol löslich, so wurde sie aus 1 mM Lösung in Isopropanol aufgetragen. Abb. 4.13 zeigt die RAS-Spektrenausschnitte von aufgedampften Magnesiumproben mit KRS, die 24 Std. lang mit isopropanolischer Lösung dieser Säure behandelt wurden. Das Spektrum von Octadecylphosphonsäureadsorbat ist, wie immer, zum Vergleich dargestellt.



**Abb. 4.13. RAS-Spektren der aufgedampften Magnesiumproben mit Konversionsrandschicht, die mit isopropanolischen Lösungen der (a) - Octadecylphosphonsäure und (b) - 12-Hydroxydodecylphosphonsäure behandelt wurden.**

Die Bandenintensität spricht dafür, dass relativ viel Substanz auf der Oberfläche vorhanden ist, und im Prinzip eine geschlossene Schicht möglich ist. Die Bandenlage ( $2923\text{ cm}^{-1}$ ) und Bandenbreite sprechen aber dafür, dass die Alkylreste nicht dichtgepackt und kristallin vorliegen. Es ist also eine relativ schlechte Barriereeigenschaft von dieser Schicht zu erwarten.



**Abb. 4.14. RAS-Spektren der Magnesiumproben mit KRS, die in 1 mM isopropanolischen Lösungen von Octadecylphosphonsäure und Dodecyl-diphosphonsäure behandelt wurden.**

#### ***Dodecyl-diphosphonsäure***

Dodecyl-diphosphonsäure wurde aus der isopropanolischen Lösungen aufgetragen. Die Abb. 4.14 zeigt die RAS-Spektren von Proben, die mit 10 mM isopropanolischer Lösung von Dodecyl-diphosphonsäure behandelt wurden. Schon nach den ersten 30 Minuten Behandlung sieht man im Spektrum an der Bandenfläche, dass viel mehr

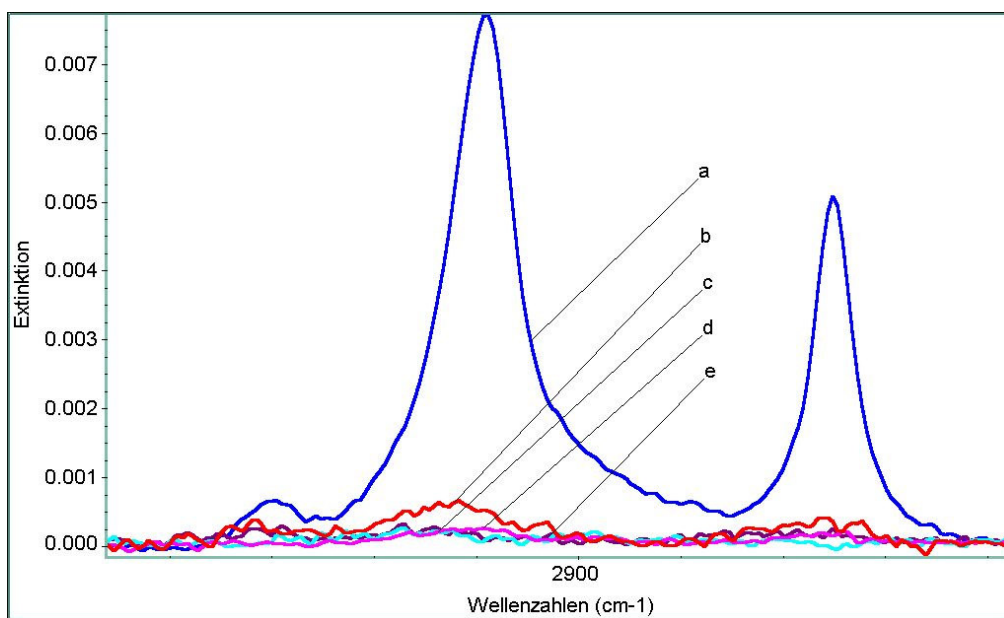


Substanz adsorbiert ist, als für ein Monolage ausreichen würde. Die Bande hat größere Fläche als die von Octadecylphosphonsäure, obwohl die  $\text{CH}_2$ -Gruppenanzahl bei dem Dodecylrest kleiner ist als bei dem Octadecylrest.

Offensichtlich handelt es sich bei den Adsorbaten von Dodecyldiphosphonsäure um Multilagen. Die Bandenlage von ( $2919\text{cm}^{-1}$ ) ist aber für die Alkylketten in kristallinem Zustand charakteristisch, wobei man an der größeren Bandenbreite im Vergleich zum Octadecylrest erkennt, dass der Ordnungsgrad kleiner ist.

### ***Bifunktionelle Hydroxamsäuren***

11-Methacrylamidoundecylhydroxamsäure und Benzophenyl oxyundecylhydroxamsäure lösen sich gut in Isopropanol, die Dodecyldihydroxamsäure löst sich in Isopropanol nur zum Teil. Da es schon von der monofunktionalen Hydroxamsäure bekannt ist, dass aus Isopropanol die Adsorption schlecht abläuft, wurde zusätzlich versucht, diese Säuren aus unpolaren Lösungsmitteln aufzutragen. In Abb. 4.15 sind die RAS-Spektren von Proben, die in isopropanolischen Lösungen und Lösungen im Isooktan mit Bodensatz 24 Stunden behandelt wurden, dargestellt. An den Bandenintensitäten, verglichen mit dem RAS-Spektrum von Octadecylphosphonsäure, ist sehr gut zu sehen, dass nur sehr wenig Substanz auf der Probenoberfläche adsorbiert wurde, so dass es sich überhaupt nicht um eine geschlossene Schicht handeln kann. Die Spektren von Dodecanbishydroxamsäure sehen sehr ähnlich aus; die Bandenintensitäten sind auch in diesem Fall so klein, dass es sich nicht um einer geschlossenen Schicht handeln kann.



**Abb. 4.15.** RAS-Spektren der Magnesiumproben die 24 Stunden lang in Lösungen von Octadecylphosphonsäure in i-PrOH (a), von 11-(2-methylacryloylamino)-undecylhydroxamsäure in Isopropanol (b) und in i-Oktan (c); von 11-(3-benzoyl-phenoxy)-undecylhydroxamsäure in Isopropanol (d) und in Isooktan (e).

Im Fall des polaren Isopropanols liegt es wahrscheinlich daran, dass die Acidität der Hydroxamsäuregruppe nicht ausreicht. Und in dem unpolaren Isooktan lösen sich



diese bifunktionellen Substanzen mit zwei polaren Gruppen und relativ kurzem Alkylrest offensichtlich zu schlecht, um daraus adsorbiert zu werden.

Die Adsorption der Aminoundecylhydroxibisphosphonsäure konnte auch aus der Lösung des Hydrochlorides dieser Säure in Isopropanol nicht durchgeführt werden. Die IR-Spektren haben eine sehr kleine Menge der Substanz auf der Oberfläche gezeigt.

Also die Untersuchungen an Adsorption der bifunktionellen Substanzen haben folgendes ergeben:

Von allen bifunktionalen Haftvermittlermolekülen konnten nur bifunktionellen Phosphonsäuren und Phosphorsäureestern und 11-Amino-1-Hydroxyundecaliden-1,1-Bisphosphonsäure auf die Magnesiumhydroxydoberfläche aufgetragen werden.

Von adsorbierten Schichten der bifunktionellen Haftvermittlermoleküle ist wegen schlechterer Ordnung eine wesentlich schwächere Barrierefunktion zu erwarten, als von den monofunktionellen. Die niedrigere Ordnung in diesen Schichten liegt wahrscheinlich an der kürzeren Länge des kristallisierenden Alkylrestes, sterischen Behinderungen durch die zweite Funktion und an den Wechselwirkungen zwischen der polaren zweiten Funktion und der Magnesiumoberfläche.

Die Dodecyldiphosphonsäure bildet bei der Adsorption aus der Lösung in Isopropanol Multilagen, die wahrscheinlich durch Zwischenschichten aus Magnesiumionen zusammengehalten werden [121].

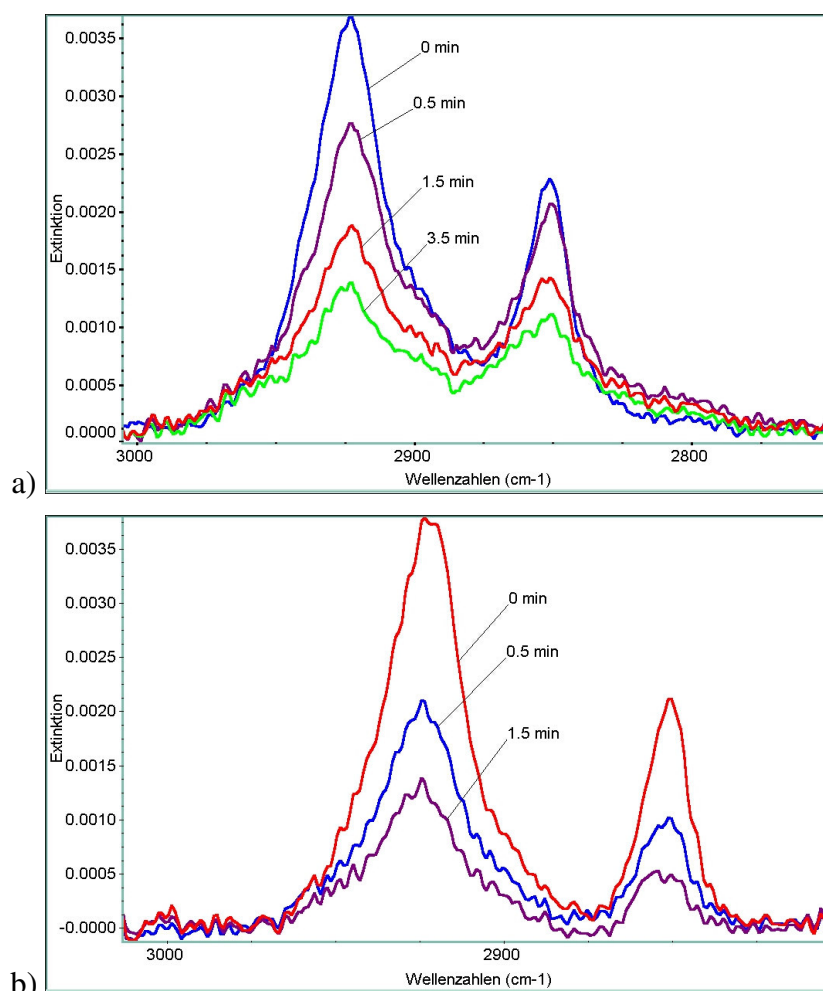
Eine der wichtigsten Anforderungen an haftvermittelnde Schichten ist ihre Stabilität gegen Wasser, das an die Grenzfläche gelangt. Das bedeutet, dass die Anbindung an die Magnesiumhydroxydoberfläche in Anwesenheit von Wasser stabil sein soll. Zur Prüfung ob es bei den Adsorbatschichten von bifunktionellen Säuren der Fall ist, wurden die mit diesen Substanzen beschichteten Proben mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gesättigtem Wasser gespült und anschließend die IR-Spektren aufgenommen. Das Wasser wurde mit Magnesiumhydroxid gesättigt, damit die Effekte der Löslichkeit von Magnesiumhydroxid keine Rolle spielen. Die Abb. 4.16 zeigt die Spektren nach der Auftragung von bifunktionellen Phosphonsäuren und nachdem die Proben vorgegebene Zeiten mit Wasser gespült wurden.

Man sieht bei allen zwei Substanzen eine deutliche Abnahme der Intensität der  $\nu_a(\text{CH}_2)$ -Bande nach dem Spülen. Ähnliches Verhalten zeigen auch Adsorbatschichten von Phosphorsäure-Methylaminoundecyl-Ester und Hydroxidiphosphonsäure mit der Aminogruppe.

Diese Entfernbarkeit der Substanz von der Oberfläche hängt mit der schwachen Wasserbarrierefunktion der Schichten, Löslichkeit der bifunktionellen Substanzen im Wasser und mit Unbeständigkeit deren Bindung zu der Magnesiumhydroxydoberfläche.

Diese Wasserunbeständigkeit der Bindung von Phosphonsäuregruppe an dem Magnesiumhydroxid liegt wahrscheinlich daran, dass die Phosphonsäuregruppe, die den IR-Spektren nach ein Mesomerie stabilisiertes Anion bildet, beide Valenzen des Magnesiumions verbraucht und dieses dann komplett aus dem Kristallgitter des

Magnesiumhydroxides herausgelöst wird. Das Magnesium-Salz der Phosphonsäuregruppe ist dann an dem Magnesiumhydroxid nur durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen des Phosphonsäureanions und den Wasserstoff-Ionen der OH-Gruppen des Hydroxides gebunden. Diese Bindung wird wahrscheinlich von Wasser leicht geschwächt und abgelöst.



**Abb. 4.16. FTIR RAS-Spektren der aufgedampften Magnesiumproben mit KRS, die 24 Stunden in 1 mM isopropanolischer Lösung von (a)  $\omega$ -Hydroxydodecylphosphonsäure, (b) Methylaminoundecylphosphonsäure behandelt und anschließend mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -gesättigtem Wasser gespült wurden.**

Und, obwohl die Wasserlöslichkeit der Haftvermittlermoleküle und die Barriereigenschaften der adsorbierten Schicht sich durch Verlängerung des Alkylrestes positiv beeinflussen lassen, und die Adsorbatschichten von bifunktionellen Haftvermittlern durch die Reaktion von polymerspezifischen Gruppe mit der überliegenden Polymerschicht stabilisiert werden, bleibt die Wasserbeständigkeit der Anbindung an der Magnesiumhydroxydoberfläche eine Schwachstelle. Es können zum einen aus sterischen Gründen nicht alle Haftvermittlermoleküle in der adsorbierten Schicht mit den reaktiven Gruppen im Polymer reagieren, und die Wasserlöslichkeit der freien Moleküle wird in dem erhöhten osmotischen Druck unter der Beschichtung

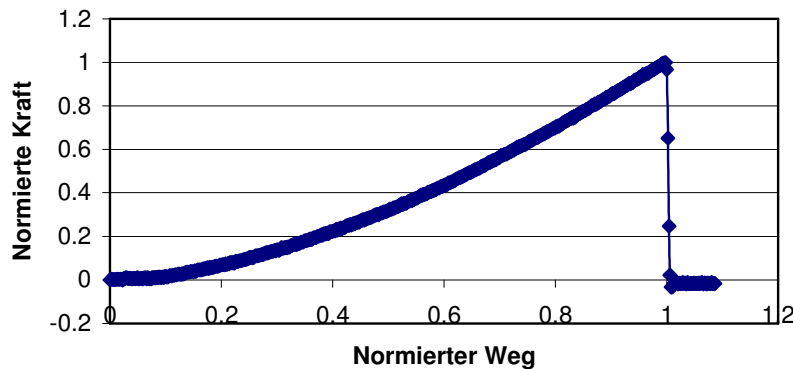
resultieren. Und zum anderen, wird die Anbindung der Haftvermittlermoleküle an dem Magnesiumhydroxid nicht wesentlich besser dadurch, dass sie mit der zweiten Gruppe an das Polymer gebunden sind, und es ist zu erwarten, dass das Wasser an der Grenzfläche diese Bindungen auch lösen wird.

Die Phosphonsäuregruppe ist also eine zu starke Säure um eine Wasserbeständige Anbindung an die Magnesiumhydroxid-Schicht zu gewährleisten. Es ist zu erwarten, dass Kopfgruppen, die Magnesiumionen nicht aus dem Kristallgitter des Hydroxides lösen können, eine bessere Wasserbeständigkeit der Haftung bewirken. Die Octadecylhydroxamsäure-Schicht, die sich aus der Lösung in Isooktan bildet, konnte, zum Beispiel, nicht durch das 2-minutige Spülen mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gesättigtem Wasser von der Oberfläche entfernt werden. Die Bandenintensität im RAS-FTIR-Spektrum blieb unverändert. Allerdings kann dieser Effekt durch schlechte Löslichkeit der Octadecylphosphonsäure verursacht werden. Da die bifunktionellen Hydroxamsäuren nicht zur spontanen Adsorption fähig sind, konnte die Wasserbeständigkeit der Bindung nicht überprüft werden.

### 4.3 Untersuchung der Adhäsion in Polymer-Magnesium Schichtsystemen

Um den Einfluss der Haftvermittlerschichten auf die Adhäsion zu untersuchen, wurde die trockene Haftung und die Haftung der Beschichtungen auf dem Metall in Anwesenheit von Wasser (Nasshaftung) untersucht.

Bei der Untersuchung der trockenen Adhäsion wurden zwei zylindrischen Proben aus HPMG oder einer der Legierungen (AZ91D, AM20) an den Stirnseiten miteinander verklebt, und auf einer Zugmaschine auseinander gezogen, dabei wurden die Spannungs-Dehnungskurven aufgenommen und die Zerreisspannung ermittelt. Als Kleber wurde ein zweikomponent Epoxykleber verwendet. Die Abb. 4.17 zeigt typische Kraft-Weg-Kurve aus einem Zugversuch, Weg und Kraft sind für die Anschaulichkeit entsprechend auf Reißweg und maximale Kraft normiert, die Zahlenwerte für Zugfestigkeiten sind in der Tabelle 4.6 zu finden. Die Kurve wurde aufgenommen auf AZ91-Proben mit KRS und MAPS-Schicht, die maximale Kraft war eine der größten in der Versuchsreihe und entsprach etwa 23 MPa Zugfestigkeit. Das Versagen der Klebeverbindung erfolgt auf dem linearen Abschnitt der Kurve, das deutet darauf hin, dass das System bei dieser Belastung noch im Hookeschen Bereich war, und das Versagen adhäsiv erfolgt.



**Abb. 4.17. Kraft-Weg-Kurve aus dem Zugversuch mit AZ91, behandelt mit NaOH und Methylaminoundecylphosphonsäure und verklebt mit Zweikomponent-Epoxykleber.**

Die Tabelle 4.6 zeigt die Zerreisspannungen für unterschiedlich behandelte Proben (unbehandelt, mit der Konversionsrandschicht versehene und Proben mit Konversionsrandschicht und Haftvermittlerschicht). Als Haftvermittler wurden die Methylaminododecylphosphonsäure (MAPS) und  $\omega$ -Aminoundecylhydroxamsäure (Amino HS) verwendet, die eine Aminofunktion besitzen um beim Aushärten des Klebers mit seiner Epoxyd-Gruppen zu reagieren und die Klebeschicht kovalent anzubinden. Die Adsorption wurde 30 Minuten aus Lösungen im Isopropanol durchgeführt.

Aus den Daten der Tabelle 4.6 kann man zwei wichtige Rückschlüsse ziehen. Erstens, dass die Konversionsrandschicht aus einem bei hohem pH erzeugten Magnesiumhydroxid nicht die mechanischen Eigenschaften von der Schichtsystem verschlechtert. Die Magnesiumhydroxidschicht haftet gut genug an der

Metalloberfläche, besitzt ausreichende Kohäsion und bietet einen guten Haftgrund für den Kleber.

**Tabelle 4.6 Zugfestigkeit der Epoxy-Klebeverbindungen.**

Material der Probe und Behandlung	Die Zerreißspannung der Klebeverbindung, MPa		
	HPMG	AM20	AZ91
Ohne KRS	10.1	23.7	18.4
Mit KRS	10.0	23.7	18.8
Mit KRS und MAPS	9.1	14.0	23.6
Mit KRS und AminoHS	8.4	21.1	14.2

Die zweite Aussage ist, dass die Schicht der Haftvermittlermoleküle kaum einen positiven Einfluss auf die Haftfestigkeit der trockenen Klebeverbindungen hat. Nur im Falle von der Legierung AZ91, die am meisten Aluminium enthält, wurde eine bemerkbare Verbesserung der trockenen Haftfestigkeit gemessen, in anderen Fällen, blieb sie unverändert oder ist leicht gesunken. Bei der Legierung AZ91, die 9% Al enthält hat wahrscheinlich eine etwas andere Zusammensetzung der Konversionschicht die bessere Haftung mit der Haftvermittlerschicht hervorgerufen.

Die trockene Adhäsion ist aber nicht unbedingt der Parameter, der sehr stark von der Haftvermittlerschicht beeinflusst werden soll. In Abwesenheit von Wasser und anderen niedermolekularen Substanzen an der Grenzfläche sollten die Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals Wechselwirkungen ausreichende Haftung gewährleisten, die durch chemische Bindungen nicht wesentlich verbessert werden kann. Aber mit der Zeit diffundiert Wasser und andere niedermolekulare Substanzen zu der Grenzfläche, verdrängen die unspezifischen Bindungen und schwächen die Haftung der Beschichtung oder des Klebers erheblich. In dieser Situation haben die stabilen, wasserbeständigen, chemischen Bindungen entscheidenden Vorteil, und können die Langzeitleistung der Schichtsysteme wesentlich verbessern.

Der Peeling-Test beansprucht die Proben wesentlich weniger als die Klebeversuche, so konnte man auf den frischbeschichteten Proben keine Unterschiede zwischen verschiedenen Polymeren und Verschiedenen Oberflächenbehandlungen feststellen. Es konnten keine abgelöste Beschichtungstücke registriert werden.

Nachdem die Proben 72 Stunden in Wasser korrodiert haben sind die Ergebnisse unterschiedlich, wie die Tabelle 4.7 zeigt.

**Tabelle 4.7 Die Ergebnisse des Peeling-Tests nach 72 Stunden im Wasser.**

Probe		Flächenanteil der abgelösten Beschichtung, %		
		Mowital	PU428	EP301
HPMG	Unbehand.	72	11	3
	KRS+MAPS	-	15	6
	C <sub>12</sub> -PS	83	48	18
AZ91	Unbehand.	70	12	3
	KRS+MAPS	-	17	5

Mowital konnte zum größten Teil entfernt werden, wobei die Oberflächenbehandlung der Probe vor dem Beschichten keine Rolle spielte. Auf den, mit Polyurethanlack beschichteten, Proben waren 11% der Beschichtungstücke von der Metalloberfläche gelöst. Die Haftvermittlerschicht hatte auch hier einen negativen Einfluss. Die Probe, die mit monofunktionalen Dodecylphosphonsäure behandelt wurde, zeigte wie erwartet wesentlich schlechtere Haftung.

Die besten Ergebnisse in diesem Test hat der Epoxylack gezeigt, mit etwa 3% abgelöster Fläche. Hier hat die monofunktionale Phosphonsäure auch, wie erwartet, zur Verschlechterung der Haftung geführt. Aber auch die bifunktionelle Phosphonsäureschicht hat die Nasshaftung der Beschichtung etwas verschlechtert.

Die Adhäsionsuntersuchungen an den bifunktionellen Haftvermittlern haben die Aussagen der FTIR-Untersuchungen bestätigt. Die Wasserunbeständigkeit der Bindung zwischen Phosphonsäure und Magnesiumhydroxidoberfläche hat dazu geführt, dass die untersuchten Haftvermittlerschichten keine positive Wirkung auf die Nasshaftung gezeigt haben. Eine sogar negative Wirkung kann damit zusammenhängen, dass die Haftvermittlermoleküle, die nicht mit dem Polymer reagiert haben, sich in der Grenzfläche im Wasser lösen und den osmotischen Druck erhöhen können.

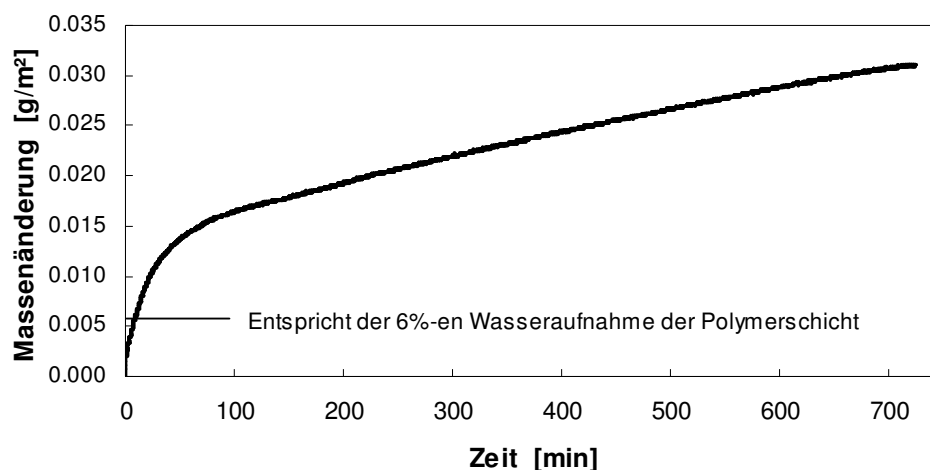
Die Realisation des Konzepts der molekularen Haftvermittlung stößt also im Falle von Magnesium auf einige Schwierigkeiten, die sowohl mit der Natur des Magnesiums, als auch mit der Natur seines Hydroxides zusammenhängen. Man sollte entweder eine andere Kopfgruppe einsetzen, oder es wäre denkbar, nicht die Magnesiumhydroxid-Schicht als Basis für die organische haftvermittelnde Schichte zu verwenden, sondern eine andere Konversionsschicht.

## 4.4 Messungen mit Quarzmikrowaage

### 4.4.1 Gravimetrische Untersuchungen der Korrosionsprozesse in Schichtsystemen.

Die Quarzmikrowaagen-Methode wurde eingesetzt um die Information über die Massenänderungen im Schichtsystem zu gewinnen. Dank der hohen Empfindlichkeit dieser Methode kann man die frühesten Stadien des Korrosionsprozesses untersuchen. Diese Untersuchungen wurden an dem Modellsystem aus aufgedampften Magnesiumschichten auf den Quarzresonatoren durchgeführt.

Die Abb. 4.18 stellt eine zeitliche Entwicklung der Massenbelegung während der Korrosion in destilliertem Wasser auf einem Quartz mit Magnesiumelektrode dar, die mit einer dünnen (etwa 100 nm) Mowital-Schicht beschichtet wurde. Die Massenänderung wurde aus den Daten der Resonanzfrequenzverschiebung auf dem dritten Oberton nach Sauerbrey-Gleichung (Gl. 2.13) berechnet.



**Abb. 4.18 Massenänderung auf einem 10MHz Quartz mit 800nm dicken Magnesiumelektrode, beschichtet mit 100 nm Mowital in dist. H<sub>2</sub>O**

Man kann in der Kurve in Abb. 4.18 zwei Bereiche unterscheiden – nach einem Einlaufstadium, mit schnellen Massenzunahme in den ersten 60 Minuten folgt ein nahe zu stationäres Bereich der Kurve.

Die Massenänderung in dem Schichtsystem auf dem Quarz-Resonator passiert nur durch den Transport von Wasser in das System, das von dem Polymer aufgenommen wird und in der Korrosionsreaktion des Magnesiums verbraucht wird. Man kann nur aufgrund der Massenänderung nicht sagen, in welcher Form die Masse im System vorhanden ist. Die Massenänderung, die durch die Sättigung vom Mowital mit Wasser zustande kommen sollte ist aus der Wasseraufnahme des Mowitals (6%) berechenbar. Diese liegt für 100 nm dicke Schicht bei etwa 0.006 g/m<sup>2</sup>. Der Quarz registriert aber im Einlaufstadium des Prozesses in den ersten 60 Minuten eine deutlich höhere Änderung der Masse im Schichtsystem. Es soll also einen weiteren Prozess geben, der aber im weiteren Verlauf der Kurve sich sehr stark verlangsamt. Wenn dieser Prozess durch die Diffusion des Wassers durch die Polymerschicht kontrolliert wird, kann man

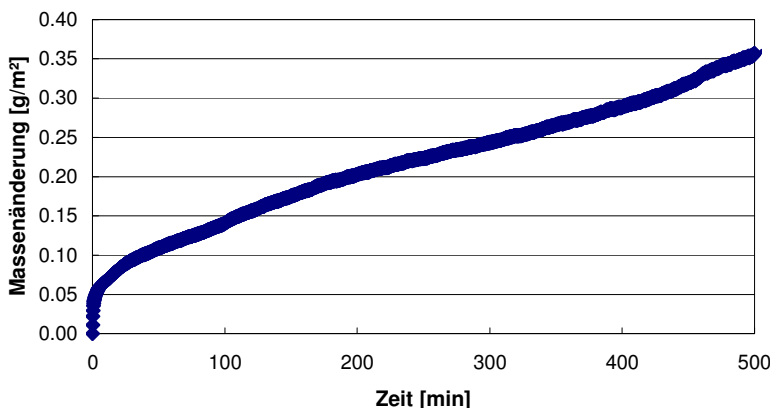
aus der Steigung der Kurve im stationären Bereich nach Gl. 4.5 den Diffusionskoeffizienten ausrechnen:

$$\frac{\Delta m}{A} = -D * \frac{\Delta \rho_{H_2O}}{l} * t \quad (4.5)$$

wo  $\Delta m/A$  – die Menge des Wassers die durch Flächeneinheit durchtritt,  $\Delta \rho$  – Massenkonzentration des Wassers im Polymer in  $g/cm^3$ ,  $l$  – die Dicke der Schicht und  $t$  – die Zeit.

Für den nahezu geraden Abschnitt der Kurve in Abb. 4.18 zwischen  $t=100$ min und 600 min, indem durch die Polymerschicht  $0.01235 g/m^2$  Wasser transportiert wurde, beträgt der Diffusionskoeffizient  $D= 6.5 \cdot 10^{-15} cm^2/s$ . Dieser Wert ist für das Mowital um einige Größenordnungen zu niedrig, was vermuten lässt, dass die Diffusion durch die Mowitalschicht nicht der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt ist.

Eine Messung auf dem System mit anderen Schichtdicke des Polymers und anderen Auftragsbedingungen zeigt nochmals, dass die Massenzunahme nicht von der Polymerschichtdicke kontrolliert wird. In der Abb. 4.19 ist die Massenzunahme auf einem Quartz mit Magnesiumelektrode, beschichtet mit Mowital aus der Lösung in Isopropanol. Die Schichtdicke, gemessen mit QMW war etwa 600nm. Die Wasseraufnahme der 600nm dicken Mowitalschicht sollte der Massenänderung von etwa  $0.035 g/m^2$  entsprechen, also hier ist die anfängliche Massenzunahme fast drei Mal höher, als die Wasseraufnahme des Polymers.



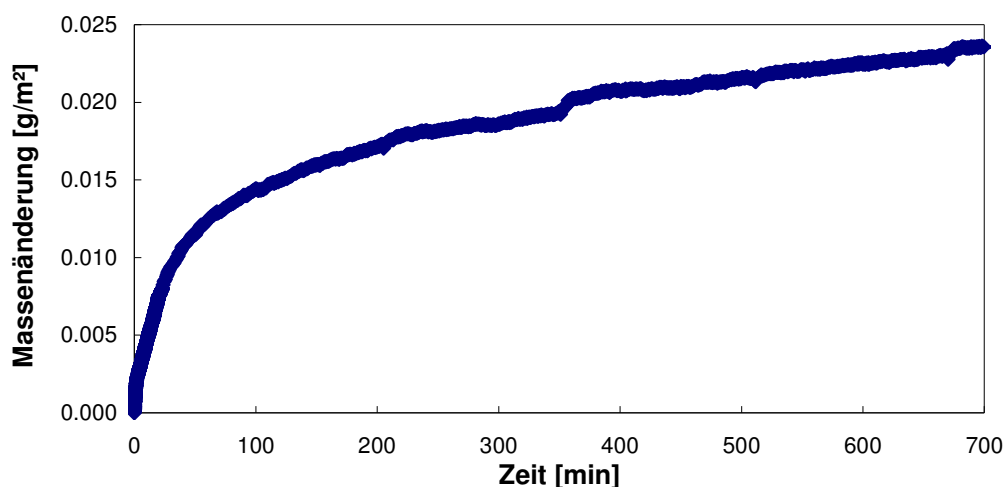
**Abb. 4.19 Massenänderung auf einem Quartz mit 800nm dicken Magnesiumelektrode, beschichtet mit 600 nm Mowital dist.  $H_2O$**

Der Diffusionskoeffizient der aus der Steigung der Massenänderungskurve in der Abb. 4.19 und der Dicke von der Mowitalschicht ausgerechnet werden kann beträgt etwa  $8 \cdot 10^{-13} cm^2/s$ . Also ist er um zwei Größenordnungen über dem Diffusionskoeffizient von der dünnen Schicht, aber immer noch unter dem Diffusionskoeffizienten von Wasser im Mowital. Die Lösung im Isopropanol hat also zu einer dickeren Schicht geführt, bei der aber sowohl im Einlaufstadium eine etwas größere Massenzunahme auftrat, als auch die stationäre Massenzunahme schneller war, als bei der dünneren Schicht aus der Lösung in THF. Mögliche Ursachen solches Verhaltens sind die etwas höhere Polarität des Isopropanols und die etwas höhere Viskosität der Mowital-Lösung im Isopropanol. Die Defekte in den Schichten sollen allerdings keine große



Rolle spielen, da erstens, durch die Auftragung der Schichten in mehreren Tropfen meist defektfreie Polymerschichten entstehen und zweitens kann man die Proben mit Defekten in Polymerbeschichtung in QMW-Messungen an dem Verhalten erkennen.

Neben den Herstellungsbedingungen werden die Korrosionsprozesse im Schichtsystem vom Korrosionsmedium beeinflusst. Die Abb. 4.20 zeigt die Massenänderung in dem System Magnesium-Mowital unter Wasser, gesättigt mit dem Magnesiumhydroxid. Die Sättigung des Wassers mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  soll die osmotischen Effekte reduzieren, die aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen unter und über der Polymerschicht auftreten. Die Polymerschichtdicke beträgt etwa 100 nm, und auch hier findet die etwas höhere Massenzunahme am Anfang als die Wasseraufnahme des Polymers statt.



**Abb. 4.20 Massenänderung auf einem Quarz mit 600nm dicken Magnesiumelektrode, beschichtet mit 100 nm Mowital in  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -gesät.  $\text{H}_2\text{O}$ .**

Der aus der Steigung der Kurve in der Abb. 4.20 berechnete Diffusionskoeffizient beträgt etwa  $3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ , ist also etwas kleiner, als in Falle der Korrosion unter destilliertem Wasser.

Da destilliertes Wasser eine höhere Belastung für die Schichtsysteme in Korrosionsprozessen darstellt, wurde es meist als Korrosionsmedium angewendet.

In den QMW-Messungen tritt nach unterschiedlich langer stationärer Massenzunahme eine Massenabnahme auf, die wahrscheinlich durch die Delaminierung der Polymerschicht zustande kommt. Da die Massenzunahme und teilweise Delaminierung der Polymerschicht sich überlagern, ist die Auswertung der QMW-Messungen bei weit vorangeschrittener Korrosion unmöglich, und die Untersuchungen wurden auf den ersten 3 bis 10 Stunden der Korrosion konzentriert.

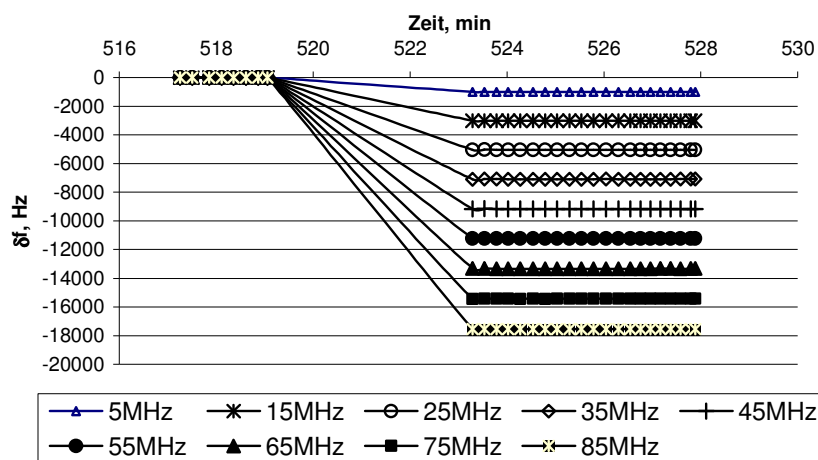
Offensichtlich bestimmen die Prozesse in dem Einlaufstadium die Steigung des stationären Bereiches der Kurve und damit die Standzeit des gesamten Systems. Was in dem Schichtsystem in den ersten Minuten der Korrosion passiert, und wie diese Prozesse den weiteren Verlauf der Korrosion kontrollieren, sollte in Untersuchungen der Versagensmechanismen der Schichtsysteme geklärt werden.

#### 4.4.2 Änderung der viskoelastischen Eigenschaften des Schichtsystems in Korrosionsprozessen

Einer der großen Vorteile der Quarzmikrowaagen-Methodik im Impedanzanalyse-Modus ist die Möglichkeit durch Analyse der Frequenz- und Bandbreitenverschiebungen auf mehreren Obertönen die viskoelastischen Eigenschaften des Systems auf dem Quarz zu untersuchen. Diese Möglichkeit ergänzt die gravimetrischen Daten von Quarzmikrowaage und liefert wichtige Informationen über die Prozesse im Schichtsystem. In dieser Arbeit wurde die Analyse der viskoelastischen Eigenschaften mit der Quarzmikrowaage erstmals zur Untersuchungen der Prozesse in Metall-Beschichtung Systemen eingesetzt.

##### *Bestimmung der Schichtdicken und der Schernachgiebigkeiten von Polymerschicht*

Das einfache Beispiel für die Anwendung der Impedanzanalyse kombiniert mit akustischer Modellierung ist die Bestimmung der Schichtdicken und Schernachgiebigkeiten der in dieser Arbeit untersuchten Polymerbeschichtungen. Die Abb. 4.21 zeigt eine typische QMW-Messung, bei welcher die Frequenzverschiebungen auf mehreren Obertönen in bestimmten Zeitabständen erst auf dem Quarz nur mit Elektroden und dann nach der Auftragung der dünnen Mowital-Schicht aus einer THF-Lösung durch Tauchlackieren, aufgenommen wurden.



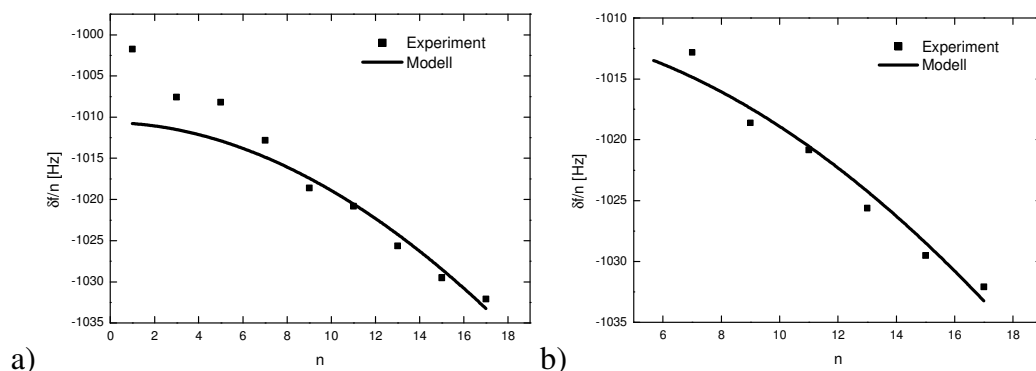
**Abb. 4.21. Die Resonanzfrequenzverschiebung eines 5 MHz Quarzes nach Auftragung der Mowital-Schicht.**

Die Abb. 4.22 zeigt die Daten und deren Anpassung mit einem Modell, das für das Modellierungsprogramm wie folgt beschrieben wurde:

-Oberseite: Magnesiumelektrode (Dicke 900 nm, Dichte 1.74 g/cm<sup>3</sup>, Schernachgiebigkeit 0.036 GPa<sup>-1</sup>), eine Polymerschicht (Dichte 1.1 g/cm<sup>3</sup>, Dicke und Schernachgiebigkeit waren zur Anpassung freigegeben) Medium – Luft (die Viskosität und Dichte sind vernachlässigbar klein);

-Unterseite: Goldelektrode (Dicke 150 nm, Dichte 19,3 g/cm<sup>3</sup>, Schernachgiebigkeit 0.035 GPa<sup>-1</sup>), Medium - Luft.

Die systematische Abweichung der ersten drei Obertöne ist durch piezoelektrische Versteifung zu erklären, die bei der Analyse vernachlässigt wurde. Wo die Anzahl der aufgenommenen Obertöne es erlaubt, werden daher die ersten 1-2 Obertöne nicht berücksichtigt. Sehr häufig wird der Grundton nicht berücksichtigt, da auf dem Grundton die so genannte „Energy Trapping“ (Begrenzung der Schwingung auf den mittleren Bereich des Quarzes, damit die Halterungseffekte nicht das Schwingverhalten beeinflussen) oft nicht ausreicht, und Artefakte im Verhalten des Grundtons auftreten.



**Abb. 4.22. Experimentale Daten für Resonanzfrequenzverschiebungen des 5 MHz Quarzes mit Magnesiumelektrode, tauchbeschichtet mit Mowital, angepasst mit dem Modell: (a) mit Berücksichtigung der ersten drei Obertöne, (b) – ohne die ersten drei Obertöne**

Das Ergebnis der Anpassung ist die Schichtdicke des Polymers von 162.5 nm und die Schernachgiebigkeit des Polymers  $J' \sim 1.3 \text{ GPa}^{-1}$ . Da die Ultraschallnachgiebigkeit von Mowital nicht in Literatur gefunden wurde, kann nur ein ungefährender Vergleich durchgeführt werden. Aus den Werten für die Geschwindigkeit des transversalen Ultraschalls in Acryl-Polymere (1120 m/s) [164] und der Dichte von Mowital ( $1.1 \text{ kg/m}^3$ ) wurde der Schermodul von etwa 1.4 GPa ( $J'=1/G = 0.7 \text{ GPa}^{-1}$ ) berechnet. Im allgemein liegen die Schernachgiebigkeiten der glasigen Polymere bei etwa  $1 \text{ GPa}^{-1}$  [127].

Die Abweichung der Modellierungsergebnisse liegt in erster Linie daran, dass die akustischen Eigenschaften der Elektrode eine große Rolle spielen, aber die Dicke der Elektrode bei der Bedampfung nur relativ ungenau bestimmt wird. Eine Änderung der Schichtdicke von 900 auf 950 nm im Modell führt zur Änderung der ermittelten Schernachgiebigkeit von 1.4 bis  $0.8 \text{ GPa}^{-1}$ . Die Elektrode befindet sich weiter von der Oberfläche des Systems, wo die Scherspannung minimal ist, und wird dadurch stärker verschert als der Polymerfilm. Daher beeinflussen die Eigenschaften der Elektrode so stark die Resonanzfrequenz. In dieser Arbeit waren aber die Änderungen der viskoelastischen Eigenschaften wichtiger, als deren absoluter Wert.

Bei der Anwendung der einfachen Sauerbrey-Gleichung geht nicht nur die Information über viskoelastische Eigenschaften des Systems verloren, sondern wird die Massenbelegung mit einem Fehler ermittelt, der in einigen Fällen erheblich sein kann. Da die fundamentale Frequenz oft von Problemen des „energy trappings“ und piezoelektrischer Versteifung beeinflusst wird, werden die Resonanzfrequenzverschiebungen von einem der höheren Obertönen (3, 5, 7) bevorzugt in Sauerbrey-Gleichung eingesetzt. Die Sauerbray-Gleichung vernachlässigt aber die Steigung der

Gerade in Koordinaten  $\delta f/f - n^2$ , was dazu führt, dass die  $\delta f/f$  Werte von diesen Obertönen etwas kleiner sind, und es wird etwas größere Massenbelegung berechnet als die tatsächliche.

Die Anwendung der akustischen Modellierung ergibt genauere Massenbelegung und um den Fehler, der durch Anwenden der Sauerbrey-Formel verursacht wird, abzuschätzen wurde die Schichtdicke der Mowital-Schicht aus der oben beschriebener Messung ausgerechnet und mit Ergebnissen der Modellierung verglichen.

Zur Berechnung wurde die Frequenzverschiebung auf dem dritten ( $f=15$  MHz), fünften ( $f=25$  MHz), siebten ( $f=35$  MHz) und neunten ( $f=45$  MHz) Obertönen genommen. Die Berechnung ergab eine Schichtdicke entsprechend von 161.1, 161.2, 162.0 und 162.9 nm. Im Vergleich zu 162.5 nm von Modellierung, liegen die Abweichungen unter einem Prozent und sind bei den dritten und fünften Obertönen eher durch den Effekt der piezoelektrischen Versteifung verursacht. Also im Trockenen spielen die viskoelastischen Eigenschaften der Polymerschicht solcher Dicke relativ kleine Rolle, wenn aber die Schichtdicke wesentlich größer wird, oder der Quarz im Kontakt mit einer Flüssigkeit schwingt kann auch der Einfluss der Viskoelastizität steigen. Wenn dabei noch die viskoelastischen Eigenschaften des Systems, und damit die Steigung der Gerade sich in einem Experiment ändern, kann die Anwendung der Sauerbrey-Gleichung zu größeren Fehlern führen.

Die Bandbreitenänderungen  $\delta\Gamma$  haben aber bei so einer dünnen Schicht zu niedrige Werte (3-5 Hz), die an der Grenze des Rauschens liegen, so wurde die Anpassung nicht durchgeführt und Verlustmodul der Beschichtung wurde nicht ermittelt.

### ***Quarz mit Polymer im Kontakt mit Wasser***

Die Abhängigkeit der komplexen Resonanzfrequenzverschiebung von der Obertonordnung für den Quarz im Kontakt mit Flüssigkeit ist stark von der Eigenschaften der Flüssigkeit beeinflusst. Für vernachlässigte Elektroden sieht die Abhängigkeit [165] wie folgt aus:

$$\varepsilon = -\mu + \mu^2 - \mu^3 + (\xi^2 - 1) \left[ 2in\pi\mu\xi_l^2 - (1-i)(n\pi)^{3/2}\mu^2\xi_l - \frac{1}{3}(n\pi)^2\mu^3 \right] \quad (4.6)$$

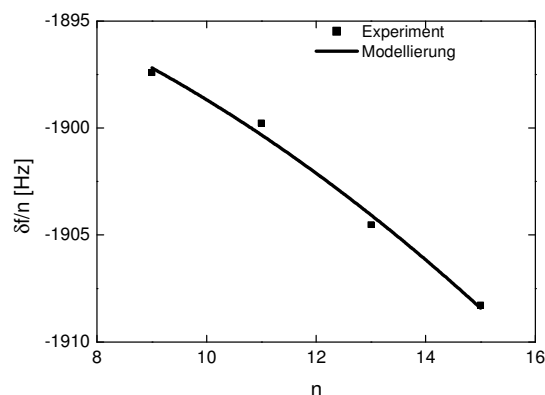
$\xi_l$  ist definiert als  $(\rho_l f_0 \eta_l)/Z_q$ , wo  $\rho_l$  und  $\eta_l$  Dichte und Viskosität der Flüssigkeit sind und  $Z_q$  ist die akustische Impedanz und  $f_0$  die fundamentale Resonanzfrequenz des Quarzes.

Im Vergleich zu dem Quarz an Luft (Gl. 2.18) sieht man in der (Gl. 4.6) neue Terme mit  $n$  und  $n^{3/2}$ . Das bedeutet, dass in der Auftragung von  $\delta f/f$  gegen  $n^2$  keine Gerade mehr zu erwarten ist. Die (Gl. 4.6) hat einen nicht verschwindenden imaginären Teil, was zeigt, dass die viskosen Verluste im Film nicht mehr das einzige Mechanismus der Energiedissipation sind, und dass die Bandbreite der Resonanz im Kontakt mit Flüssigkeit sich auch ändert und die Änderung die gleiche Abhängigkeit von  $n$  hat.

Da, außerdem,  $\xi_l$  für den 5 MHz-Quarz im Kontakt mit Wasser  $\xi_l \approx 2.5 \cdot 10^{-4}$  beträgt, und für dünne Filme  $\mu$  im Bereich von  $10^{-5}$  liegt, kann der erste Term in den eckigen Klammern in der (Gl. 4.6) ( $\propto n\mu\xi_l^2$ ) wesentlich größer als der letzte Term sein, und damit den Einfluss der viskoelastischen Eigenschaften des Films  $\xi$  verstärken. Dieser verstärkte Einfluss der Viskoelastizität in Flüssigkeiten ist damit verbunden, dass der

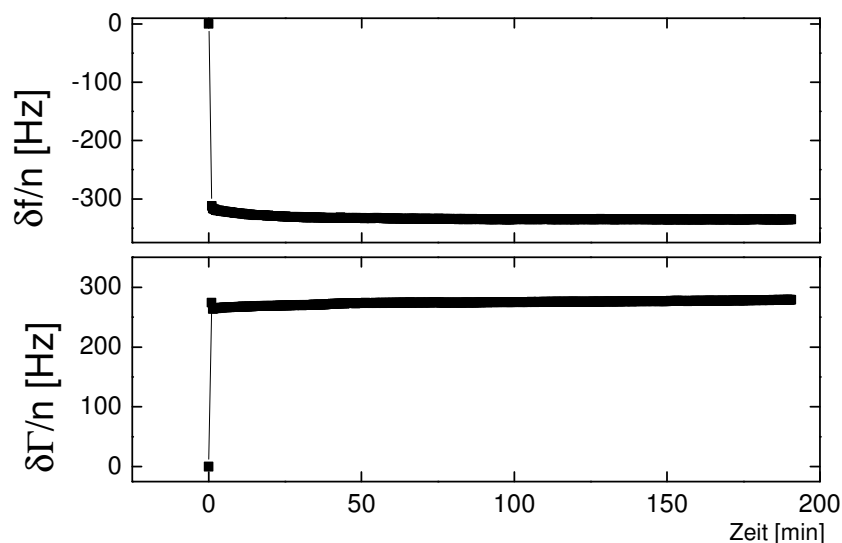
Film nicht mehr in dem Knoten der stehenden Welle sich befindet, und damit stärkere Scherspannung erfährt. Der Einfluss der Rauigkeiten wird in Flüssigkeiten sehr wichtig und wird später diskutiert.

Das folgende Experiment zur Wasseraufnahme der Polymerschicht demonstriert die Möglichkeit, die Änderung der viskoelastischen Eigenschaften der Schichten in Wasser zu untersuchen. Der Quarz mit Goldelektroden (beidseitig 100 nm dick) wurde einseitig mit Mowital schleuderbeschichtet. Die akustische Modellierung ergab die Schichtdicke von 334 nm mit einer Schernachgiebigkeit von  $2.5 \text{ GPa}^{-1}$ . Die Abb. 4.23 zeigt die Ergebnisse der Modellierung.



**Abb. 4.23.** Die Anpassung der experimentalen Daten für  $\delta f/n$  mit einem Modell (5MHz Quarz, beidseitig 100 nm Goldelektroden, einseitig Polymerschicht, in Luft).

Die Zelle mit dem Quarz wurde dann mit destilliertem Wasser gefüllt, die Änderungen der Resonanzfrequenz und Bandbreiten wurden aufgenommen. Die Entwicklung der Resonanzfrequenz auf dem 7-en Oberton ist in Abb. 4.24 dargestellt.

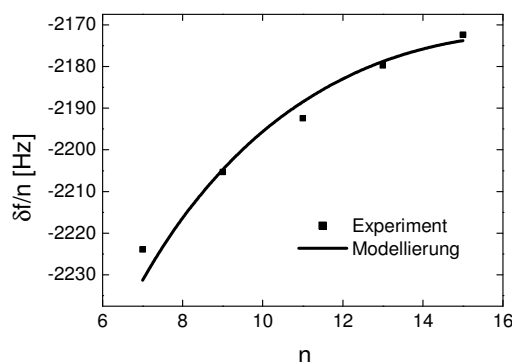


**Abb. 4.24.** Die normierte Resonanzfrequenzverschiebung und Halbwertsbandbreitenänderung des 5 MHz Quarzes mit Mowital-Schicht auf dem 5-ten Oberton, nach Einfüllen des Wassers in die Zelle.

Starke Änderung der Frequenz und Bandbreite zu Beginn der Messung wird vom Kontakt des Quarzes mit Wasser hervorgerufen. Die Bandbreite, die die Dämpfung

charakterisiert, hat zugenommen, und die Resonanzfrequenz hat ungefähr um die selben 300 Hz abgenommen (was für die Newton'schen Flüssigkeiten auch der Fall sein sollte). Nach diesem großen Sprung der Frequenz und Bandbreite tritt deren langsamere Änderung auf, die durch den eigentlichen Prozess der Wasseraufnahme der Mowital-Schicht hervorgerufen ist.

Die Ergebnisse der Modellierung für den Zustand nach 3 Stunden in Wasser sind in der Abb. 4.25 zu sehen. Das Modell war ein Quarz, beidseitig mit 100 nm dicken Goldelektroden, einseitig mit Polymerschicht und im Kontakt mit Wasser.



**Abb. 4.25.** Die Anpassung der experimentalen Resonanzfrequenz-Verschiebungen mit einem Modell (Quarz mit Goldelektroden einseitig mit Polymerschicht im Kontakt mit Wasser) nach 180 min im Wasser.

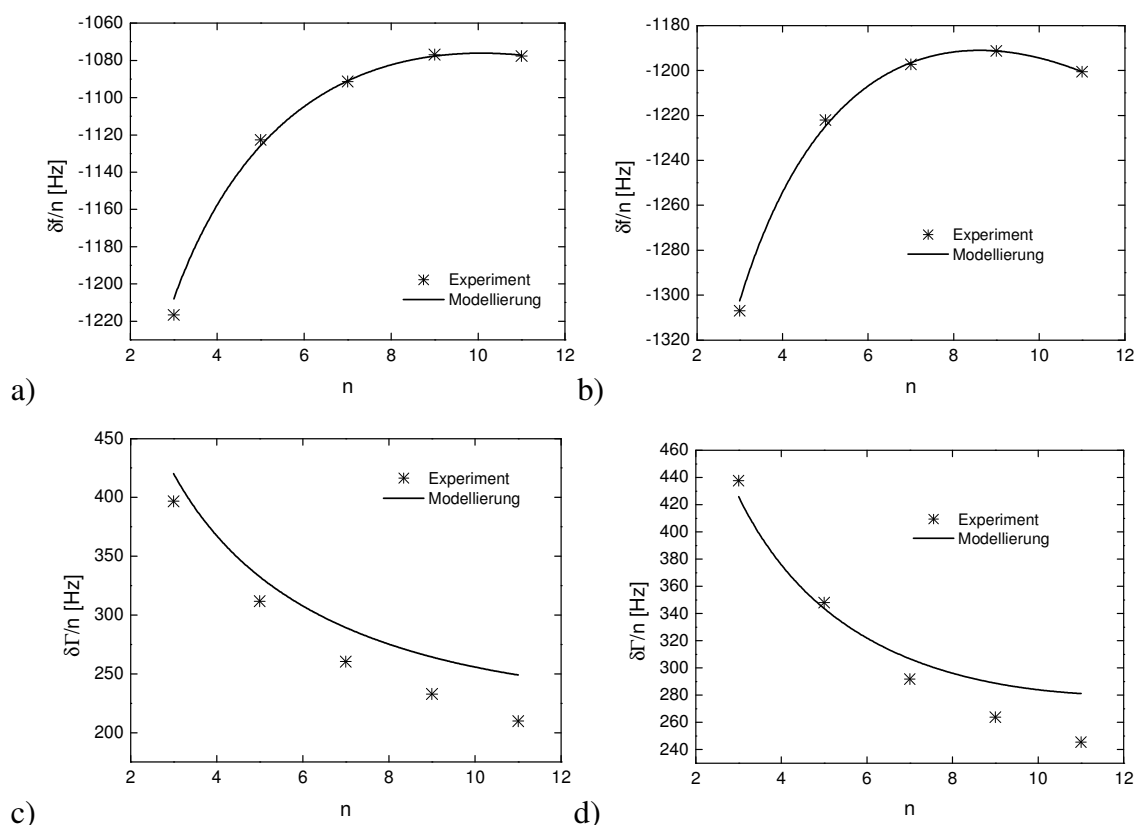
Die Anpassung ergab folgende Parameter der Beschichtung: die Dicke von 346 nm und die Schernachgiebigkeit von  $2.85 \text{ GPa}^{-1}$ . Also hat der Mowitalfilm im Vergleich zu dem trockenen Zustand etwa 4% Wasser aufgenommen und dabei seine Schernachgiebigkeit von 2.5 auf 2.85 erhöht. Die Rauigkeitseinflüsse können in diesem Fall wegen geringer Rauigkeit der Goldelektroden, die zusätzlich durch die Auftragung von Polymerschicht verringert wurde, vernachlässigt werden.

#### ***Untersuchung der Änderung von viskoelastischen Eigenschaften des Schichtsystems im Korrosionsprozess***

Die Änderung der Massenbelegung und der Schernachgiebigkeit des Schichtsystems im Korrosionsprozess wurde auf einem 5MHz Quarz mit 600 nm dicker Magnesium-Vorderelektrode und 150 nm dicker Goldelektrode untersucht. Die Magnesium-elektrode wurde mit 96 nm dicker Mowital-Schicht schleuderbeschichtet.

Die Resonanzfrequenzverschiebungen und Bandbreitenänderungen nach dem Einfüllen des Wassers in die Messzelle konnten recht gut mit dem Modell angepasst werden. Die Abb. 4.26 zeigt die Anpassung der Experimentaldaten mit einem Modell nach 2 Minuten und nach 10 Stunden im Kontakt mit Wasser. Man sieht in dem Bild recht gute Übereinstimmung mit dem Modell in Frequenzverschiebungen und etwas schlechtere - in Bandbreitenänderungen. Die gemessenen Bandbreiten liegen unter der Werten, die das Modell für einen Quarz-Resonator im Kontakt mit Wasser vorhersagt. Dieser Effekt kann etwas mit der Rauigkeit zu tun haben und ist ausführlicher in dem speziellen Abschnitt diskutiert. Hier ist nur zu erwähnen, dass die Tatsache, dass die Bandbreiten nach 10 Stunden etwas höher sind und sich weniger von dem Modell

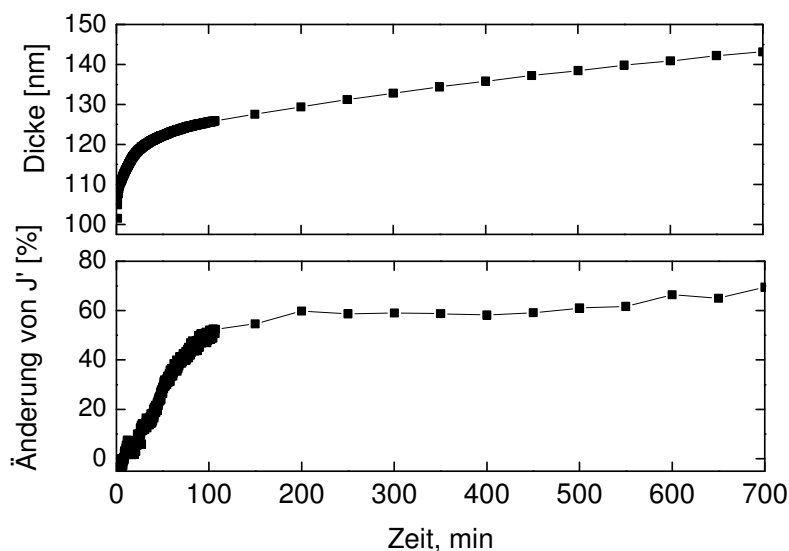
unterscheiden, eigentlich mit dem Einfluss der hoher gewordenen Rauigkeit konsequent ist.



**Abb. 4.26. Die Anpassung der experimentellen Daten mit dem Modell (Quarz mit Magnesiumelektrode, beschichtet mit Mowital, im Kontakt mit Wasser): (a) Resonanzfrequenzverschiebungen und (c) halbe Halbwertsbreiten nach 2 Minuten im Kontakt mit Wasser; (b) Resonanzfrequenzverschiebungen und (d) halbe Halbwertsbreiten nach 600 Minuten im Kontakt mit Wasser.**

Das Modellierung-Modul des Programms QTZ erlaubt die Anpassung der Experimentaldaten für jeden Zeitpunkt durchzuführen und die variierten Parameter in Abhängigkeit von der Zeit aufzutragen. Abb. 4.27 zeigt die zeitliche Entwicklung der Schichtdicke und Schernachgiebigkeit auf dem Quarz nachdem das Wasser eingefüllt wurde.

Unter Schichtdicke ist in diesem Fall die Dicke der Schicht auf der Magnesiumelektrode zu verstehen, mit der Annahme der Dichte gleich  $1 \text{ g/cm}^3$ . In dieser Schichtdicke ist zum Beispiel die Masse des Polymers mit aufgenommenem Wasser, sowie die Masse der Korrosionsprodukte enthalten. Die etwas größere, als im trockenen gemessene, Schichtdicke am Anfang des Experimentes könnte damit von der Masse des von Rauigkeit eingeschlossenen Wasser hervorgerufen werden. Die Schernachgiebigkeit der Schicht auf der Magnesiumelektrode lag am Anfange der Messung bei etwa  $45 \text{ GPa}^{-1}$  und in Abb. 4.27 wurden nicht die absoluten Werte, sondern die relative Änderung der Schernachgiebigkeit aufgetragen.

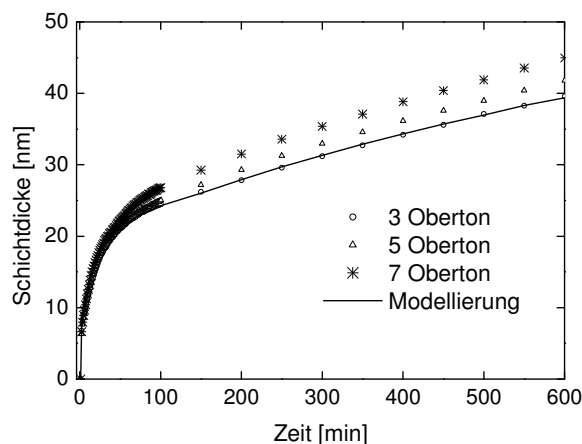


**Abb. 4.27. Zeitliche Änderung der, durch Modellierung ermittelten Schichtdicke und Schernachgiebigkeit im Korrosionsprozess.**

Der starke Anstieg der Schichtdicke und der Schernachgiebigkeit in den ersten 100 Minuten kann nicht nur durch Wasseraufnahme des Polymers erklärt werden. Die Schichtdicke ist etwa 5 Mal so groß wie eine 4-6%-ge Wasseraufnahme einer 96 nm Dicken Mowital-Schicht, und die Schernachgiebigkeit ist um 60% gestiegen, wobei in dem Experiment nur mit Wasseraufnahme der Polymerschicht sie nur um etwa 15% gestiegen ist. Dieser Anstieg der Schernachgiebigkeit kann auch nicht durch Bildung der Korrosionsprodukte erklärt werden, da  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wesentlich kleinere Nachgiebigkeit besitzt, als die Polymerschicht.

Nach den ersten 100 Minuten verlangsamt sich das Wachstum der Schichtdicke und der Nachgiebigkeit und geht praktisch linear weiter.

Zur Abschätzung des Einflusses von Viskoelastizität in diesem Schichtsystem, wurde die Schichtdickenänderung nach dem Einfüllen des Wassers nach Sauerbrey-Gleichung berechnet. Dafür wurden die Resonanzfrequenzverschiebungen auf den 3, 5 und 7 Oberton verwendet. Die Abb. 4.28 zeigt den Vergleich der Sauerbrey-Schichtdickenänderung mit den Ergebnissen der Modellierung.



**Abb. 4.28. Vergleich der nach Sauerbrey-Gleichung und durch Modellierung ermittelten Schichtdickenänderungen im Korrosionsprozess.**

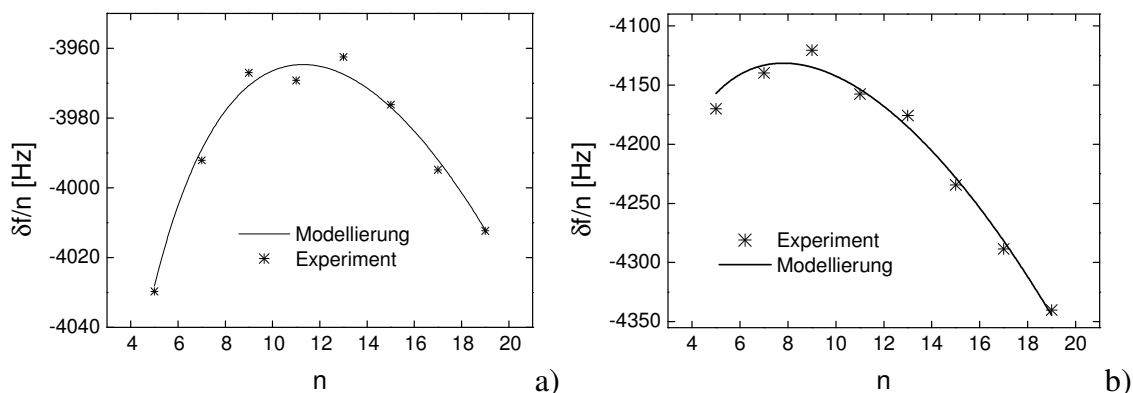


Man sieht, wie erwartet dass die Resonanzfrequenzverschiebung der höheren Obertönen etwas größere Schichtdicke ergibt, als die Modellierung, und das die Unterschiede zwischen Modellierung und einfachen Sauerbrey-Gleichung auch hier relativ klein sind bei den 3. und 5. Obertönen.

***Korrosionsprozesse unter Epoxyd-Beschichtung EP301 mit und ohne Adsorbatschicht von der bifunktionellen Phosphonsäure.***

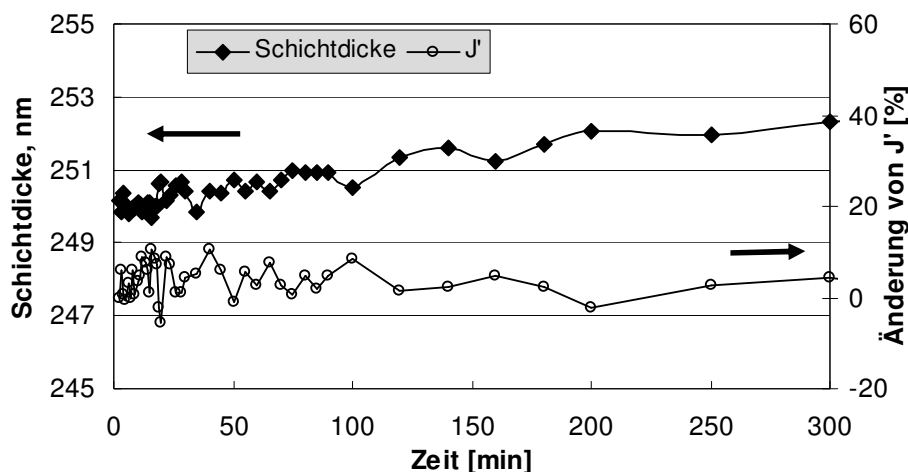
Um den Effekt von Haftvermittlerschicht auf die Korrosionsprozesse im Schichtsystem zu untersuchen, wurden zwei 5 MHz Quarze mit 600 nm dicken Magnesiumelektroden mit einer Konversionsrandschicht versehen und mit Epoxyd-Beschichtung tauchlackiert. Auf einen der beiden Quarze wurde als Haftvermittler die Methylaminoundecylphosphonsäure aus der Lösung in Isopropanol adsorbiert. Der Epoxydlack soll bei dem Aushärtprozess mit den Aminogruppen der Methylaminoundecylphosphonsäure reagieren und dadurch kovalent an die Magnesiumhydroxid-Oberfläche gebunden werden.

Die Frequenzverschiebungen im Kontakt mit Wasser konnten auch in diesem Fall gut mit dem Modell angepasst werden. Die Abb. 4.29 zeigt, zum Beispiel, die Anpassung der Verschiebungen auf dem Quarz mit Adsorbatschicht nach 2 und 600 Minuten im Kontakt mit Wasser.



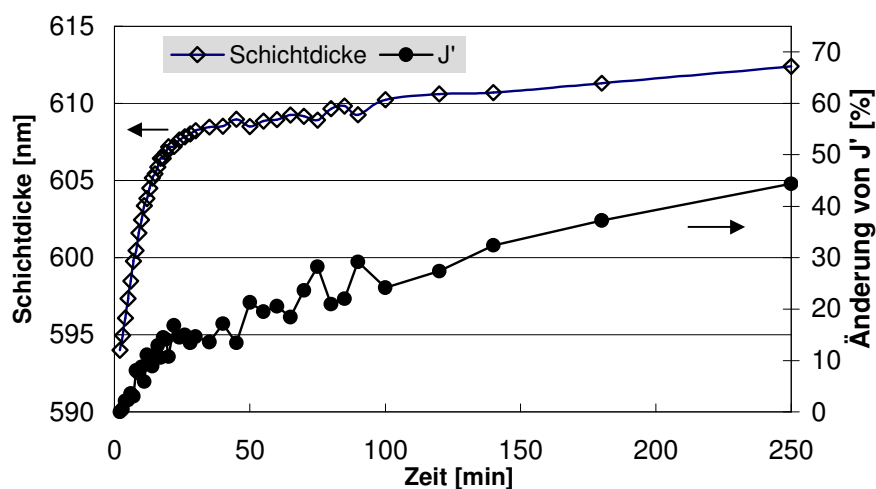
**Abb. 4.29. Die Anpassung der experimentellen Resonanzfrequenzverschiebungen mit einem Modell (5 MHz-Quarz, 300 nm Rückelektrode aus Gold, 600 nm Frontelektrode aus Magnesium, Polymerschicht, einseitig im Kontakt mit Wasser): (a) nach 2 Minuten im Wasser, (b) nach 600 min im Wasser.**

Auf dem Quarz ohne Haftvermittlerschicht war die Polymerschicht nach der Tauchlackierung 250 nm dick. Die Schernachgiebigkeit in trockenem Zustand war  $5.6 \text{ GPa}^{-1}$ . Die Abb. 4.30 zeigt die Änderung der, durch Modellierung ermittelten Schichtdicke und Schernachgiebigkeit des Systems. Man sieht erstens, dass im Vergleich zu dem Quarz mit der adsorbierten Schicht die Massenzunahme in den ersten Minuten wesentlich kleiner ist, und die Schichtdicke nach 300 Minuten nur um etwa 1% steigt. Die Schernachgiebigkeit steigt in den ersten vier Stunden praktisch gar nicht, was durch sehr kleine Wasseraufnahme und Vernetzung des Epoxidlackes zu erklären ist.



**Abb. 4.30.** Zeitliche Änderung der durch Modellierung ermittelten Schichtdicke und Schernachgiebigkeit im Korrosionsprozess. (Quarz mit 600 nm Magnesiumelektrode, Konversionsrandschicht und etwa 250 nm dicken EP301-Beschichtung).

Die Polymerschichtdicke auf dem Quarz mit Adsorbatschicht betrug etwa 590 nm, die Schernachgiebigkeit in dem trockenen Zustand - etwa  $0.5 \text{ GPa}^{-1}$ . Die zeitliche Entwicklung der Schichtdicke und Schernachgiebigkeit ist für die ersten 4 Stunden in der Abb. 4.31 dargestellt. Man sieht in den ersten Minuten starke Gewichtszunahme (ca. 3%), die auch mit Zunahme der Schernachgiebigkeit begleitet wird. Die Wasseraufnahme der Epoxyd-Antikorrosionslacke liegt bei maximal 1 %, und die anfängliche Zunahme in den ersten 50 Minuten übersteigt den Wert deutlich.



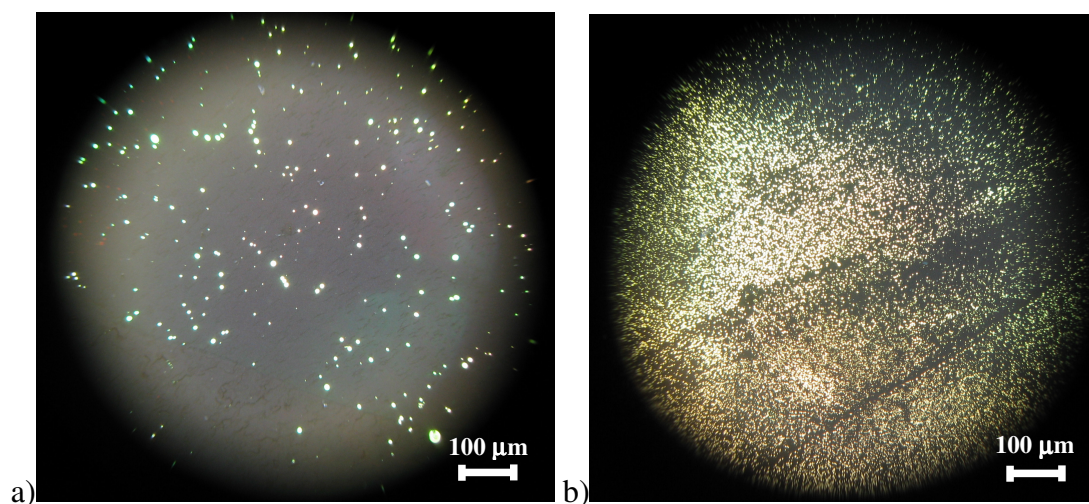
**Abb. 4.31.** Zeitliche Änderung der durch Modellierung ermittelten Schichtdicke und Schernachgiebigkeit im Korrosionsprozess. (Quarz mit 600 nm Magnesiumelektrode, Konversionsrandschicht, MAPS-Adsorbatschicht und etwa 590 nm dicker EP301-Beschichtung).

In den Kurven auf der Abb. 4.31 sieht man wieder die starke Massen- und Schernachgiebigkeitszunahme am Anfang des Prozesses, die nicht durch die Wasseraufnahme des Polymers erklärt werden können. Außerdem zeigt der Vergleich der Steigungen von Massenzunahmekurven im Falle der Adsorbatschicht eine größere

Steigung bei der größeren Schichtdicke, was einen schnelleren Wassertransport bedeutet.

Die Massenabnahme wegen großflächigen Delaminierung der Beschichtung setzte im Falle der Beschichtung mit Adsorbatschicht früher ein, und zwar schon nach 6 Stunden der Korrosion, wobei die Referenzprobe nach 16 Stunden keine Anzeichen der großflächigeren Delaminierung zeigte.

Die Aussagen über Korrosionsbeständigkeit der Systeme mit und ohne MAPS-Schicht bestätigen auch die videomikroskopischen Aufnahmen der Quarze nach der 16-stündigen Korrosion, die in Abb. 4.32 dargestellt sind. Die Bilder sind auf den Quarzen im Durchlicht aufgenommen und zeigen, dass der Quarz ohne Haftvermittlerschicht wesentlich wenigen Stellen hat, wo die Magnesiumelektrode bis zur Quarzoberfläche korrodiert hat, als der Quarz mit MAPS-Schicht unter dem Polymer.



**Abb. 4.32. Photos der Quarze in Durchlicht nach 16 Stunden Korrosion: (a) Quarz ohne MAPS-Schicht, (b) Quarz mit MAPS-Schicht.**

Also stellt die Polymerschicht, aufgetragen direkt auf Konversionsrandschicht ein besserer Korrosionsschutz als das System mit Haftvermittlerschicht unter dem Polymer.

Die Anwendung der Quarzmikrowaage im Impedanz-Analyse-Modus liefert also nicht nur Informationen über integrale Massenänderung in der Schichtsystemen auf Magnesium, sondern auch wichtige Informationen über die Änderung der viskoelastischen Eigenschaften in Korrosionsprozessen. Die Ergebnisse der Quarz-Mikrowaagen-Untersuchungen lassen zum Beispiel die Bildung der Wasseransammlungen unter dem Mowitalfilm vermuten. Außerdem wurde der negative Effekt der Phosphonsäure-Schichten auf die Korrosionsbeständigkeit des beschichteten Magnesiums bestätigt.

#### 4.4.3 Messung der inneren Spannung in den Schichtsystemen

Die innere Spannung in den Schichtsystemen mit Magnesium kann dadurch zustande kommen, dass das Volumen oder physikalischen Eigenschaften der einzelnen Schichten sich in ablaufenden Prozessen ändern. Das Hauptprodukt der Reaktionen von Magnesium – Magnesiumhydroxid hat eine andere Kristallstruktur und vor allem ein größeres molares Volumen. Die Bildung der voluminösen Hydroxidschicht kann zur erheblichen inneren Spannungen in dem Schichtsystem führen. Das Magnesiumoxid hat dagegen kleineres molares Volumen, kann aber die inneren Spannungen durch Fehlanpassung an die Kristallstruktur von Magnesium hervorrufen. Das Einbauen des Wasserstoffs in die Kristallgitter des Metals kann auch zur erheblichen Spannungen führen [136]. Auch in Beschichtungen können sich die Spannungen aufbauen, zum Beispiel, wegen Wasseraufnahme von dem Beschichtungsmaterial. Wenn die unter dem Polymer entstehenden Korrosionsprodukte auf die Polymerschicht von unten den Druck ausüben, wird es solange in mechanischer Spannung in dem Schichtsystem resultieren, bis das Polymer/Substrat-Verbund selbst dem Druck standhält, und nicht großflächig delaminiert. Die Kenntnis der Spannungen kann wichtige Informationen über Prozesse in den Schichtsystemen liefern.

In dieser Arbeit wurden die mechanischen Spannungen in den Schichtsystemen auf den Quarzresonatoren gemessen. Die Messung basierte auf der Kompensierung der von der inneren Spannung verursachten Durchbiegung der Quarzplatte durch äußeren Druck auf einer der Resonator-Seiten und Herleitung der Spannung aus dem Kompensationsdruck.

Zur Herleitung des Zusammenhanges zwischen äußerem Kompensationsdruck und inneren Spannung in den Elektroden wurde angenommen, dass einseitiger Druck und einseitige Spannung in einer der Elektroden zu der gleichen Verbiegung des Quarzes führen. Für Verbiegung der Platte von der Dicke  $d_q$  von einer Schicht von der Dicke  $d_f$ , die unter Schichtspannung  $\sigma$  steht gilt die Stoney-Gleichung:

$$\frac{1}{R} = \sigma d_f \frac{1-\nu}{E} \frac{6}{d_q^2} \quad (4.7)$$

wobei  $1/R$  die Krümmung der Platte,  $\nu$  die Poison-Zahl und  $E$  der Young'sche Modul ist. Der Term  $\sigma d_f$  hat die Dimension einer Oberflächenspannung ( $\text{J/m}^2$ ) und ist die eigentliche gesuchte Spannung  $\gamma$  (surface stress) in der Elektrode.

Für eine Durchbiegung der runden Scheibe aufgrund der Druckdifferenz gilt:

$$\frac{1}{R} \approx \frac{3}{4\pi} \frac{1-\nu^2}{E} \frac{r^2}{d_q^2} p \quad (4.8)$$

wobei  $r$  Radius der Scheibe ist.

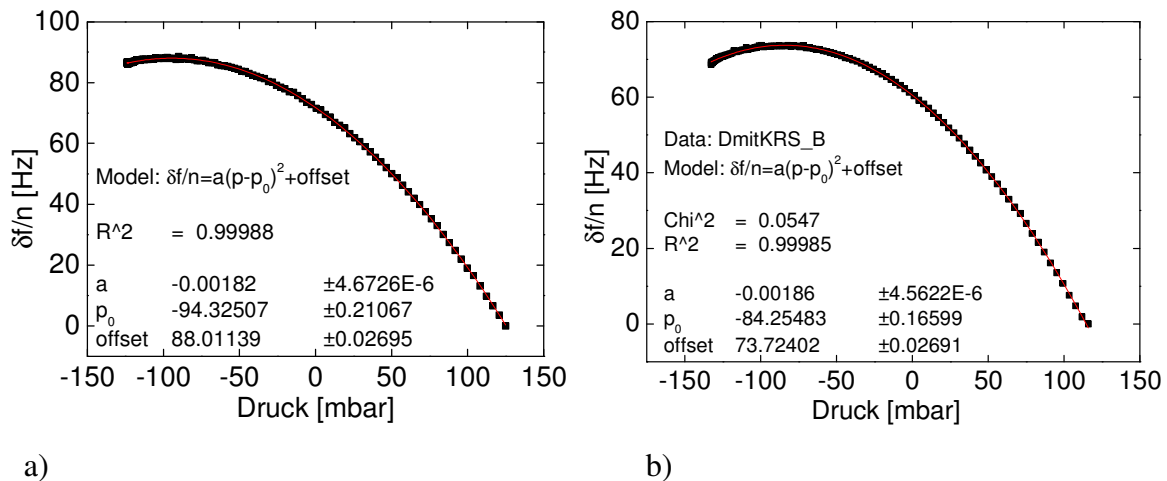
Einsetzen der Gleichung 4.7 in 4.8 ergibt die Proportionalität zwischen dem einseitigen Druck und der Spannung:

$$\frac{\gamma}{p} = \left( \frac{1-\nu^2}{1-\nu} \right) \frac{2r^2}{\pi d_q} \quad (4.9)$$

Damit beträgt der Proportionalitätsfaktor für eingesetzte Quarze mit der Dicke von 0.174 mm und dem Radius der O-Ringe von 5 mm:

$$\frac{\gamma}{p} = 0.11$$

Als erstes wurden die Oberflächenspannungen, verbunden mit dem Entstehen von dichter, feinkristalliner Magnesiumhydroxidschicht in 20% NaOH-Lösung gemessen. Die Frequenz-Druck Kurven wurden zuerst auf dem trockenen Quarz gemessen, der Quarz wurde dann in der Zelle mit 20% NaOH Lösung bei RT zwei Stunden behandelt, danach wurde die Zelle mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schließlich wurden wieder die Resonanzfrequenz-Druck-Kurven aufgenommen, die in Abb. 4.33 zu sehen sind.



**Abb. 4.33. Die Druckabhängigkeit der Frequenzverschiebung (Punkte), angepasst mit der Formel  $\delta f/n = a(p-p_0)^2 + \text{Offset}$  (Linie); (a) - vor der Behandlung des mit Mg bedampften Quarzes mit NaOH-Lösung; (b) - nach der Behandlung des mit Mg bedampften Quarzes mit NaOH-Lösung.**

Die Scheitelpunkte der Parabel haben sich um etwa 10 mbar zu den größeren Drucken verschoben. Diese Druckdruckdifferenz bedeutet, dass eine mechanische Spannung sich aufgrund des entstandenen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in der Korrosionsschicht auf dem mit Mg beschichteten Quarz aufgebaut hat, die durch äußeren Druck von 10 mbar von der Seite der Magnesiumelektrode kompensiert werden kann. Diese Daten sind mit der Tatsache konsistent, dass das molare Volumen von Magnesiumhydroxid größer ist, als das von Magnesium. Mit 10 mbar = 1000 Pa Verschiebung des Scheitelpunktes der Parabel durch Bildung der Magnesiumhydroxid-Schicht ist also die Spannung in der Schicht:

$$\gamma = 0.11 * p = 110 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$$

Die theoretische laterale Spannung die dadurch entsteht, dass es sich auf der Oberfläche eine Schicht bildet, die ein größeres molares Volumen hat, kann wie folgt berechnet werden:

$$\sigma_f = d_f E_f \varepsilon \quad (4.10)$$

wo  $d_f$  und  $E_f$  entsprechend Dicke und Young'sche Modul des Filmes sind und  $\varepsilon$  - Volumenvergrößerung. Volumenvergrößerung für Magnesiumhydroxid im Vergleich zu Magnesium ist 0.77. Der Elastizitätsmodul des Magnesiumhydroxides konnte nicht in Literatur gefunden werden, wurde also aus dem Kompressionsmodul  $K=40$  GPa [166] und Poisson-Verhältnis von 0.2 berechnet ( $E_f=80$  GPa). Die Schichtdicke von 50 nm wurde aus Resonanzfrequenzverschiebung berechnet. Die Spannung durch Entstehen solcher Schicht ist nach (Gl. 4.10) etwa  $3000 \text{ J/m}^2$ .

Solch ein großer Unterschied zwischen gemessener und berechneter Spannung ist dadurch zu erklären, dass bei der Berechnung von theoretischer Spannung eine amorphe Schicht vorausgesetzt wurde, wobei die Magnesiumhydroxid-Schicht kristallin ist, und nicht epitaktisch auf der Magnesiumoberfläche wächst, sondern sich aus übersättigter Lösung auf der Oberfläche abscheidet.

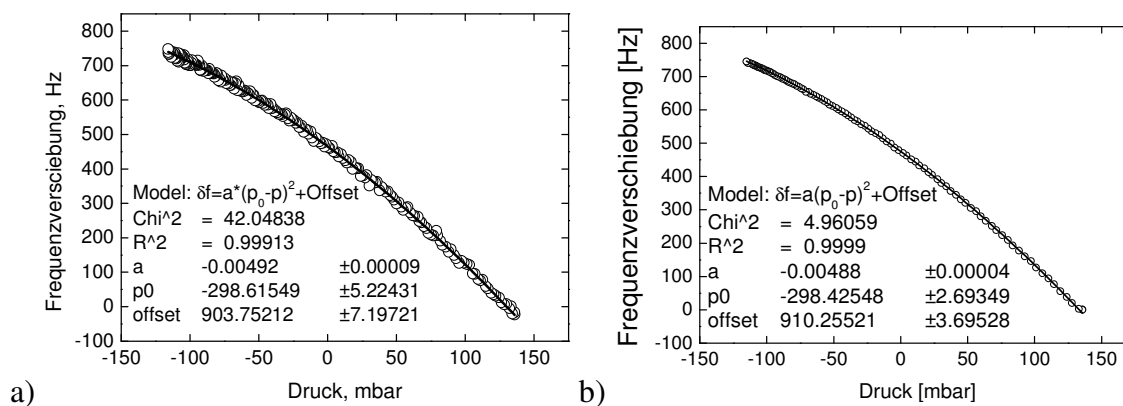
### ***Änderung der Spannung im Korrosionsprozess auf Polymerbeschichtetem Magnesium***

Die Morphologie der Magnesiumhydroxid-Schicht, die unter einer Polymerschicht wächst kann sich von der Morphologie der in direktem Kontakt mit wässrigen Lösungen entstehenden Schichten stark unterscheiden. Die geringere Verfügbarkeit von Wasser und dadurch langsamere Bildungsgeschwindigkeit und der Einfluss von Polymerschicht auf das Kristallwachstum können in der Schicht resultieren, wo sich auch andere laterale Spannungen aufbauen.

Die Oberflächenspannungen im Magnesium-Polymersystem während der Korrosion wurden auch auf den 15 mm Quarzkristallen mit 10 MHz fundamentalen Resonanzfrequenz untersucht. Die Magnesiumelektrode des Quarzes wurde mit der 1200 nm dicken Schicht von Epoxyd-Lack EP301 tauchlackiert, und nach langen Relaxationszeit (48 St.) wurde der Quarz in Kontakt mit Wasser gebracht. Im Laufe der Korrosion wurden die Druck-Frequenzverschiebung Kurven aufgenommen. Zu jedem Zeitpunkt wurden die Kurven mindestens drei Mal nacheinander aufgenommen und das Wert von  $p_0$  gemittelt.

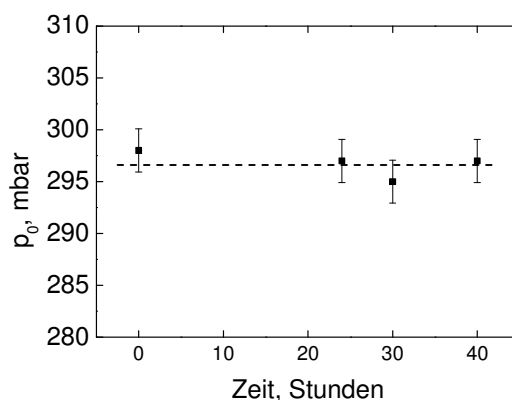
Abb. 4.34 zeigt die Beispiele von angepassten Druck-Frequenzverschiebung-Kurven, aufgenommen 15 Minuten nach dem Einfüllen des Wassers in die Zelle und nach 24 Stunden.

Die Verschiebung des Scheitelpunktes der Parabel wurde schon zu Anfang des Experimentes so groß, was durch eine Vorspannung beim Einbauen zu erklären ist. Vor dem Einfüllen des Wassers in die Zelle wurden dem System 48 Stunden für Relaxation der Spannungen gegeben. In den letzten 12 Stunden vor der eigentlichen Messung hat sich die Verschiebung nicht mehr geändert, so sollten daher alle Änderungen während der Messung von den Spannungsänderungen im Schichtsystem während der Korrosion verursacht werden und nicht durch die Relaxation der Vorspannungen.



**Abb. 4.34.** Die Druck-Frequenzverschiebung-Kurven von einem 10 MHz Quarz auf dem 5-ten Oberton mit Magnesium-Elektrode beschichtet mit 1200 nm EP301; Aufgenommen auf dem Dritten Oberton; (a) nach 15 Minuten unter Wasser; (b) nach 24 Stunden im Wasser. Die Kurven wurden mit der Parabelgleichung  $\Delta f = a \cdot (p_0 - p)^2 + \text{Offset}$  angepasst um den Scheitelpunkt der Parabel ( $p_0$ ) zu ermitteln.

Die Abb. 4.35 zeigt die so ermittelten Werte für  $p_0$  während der Korrosion. Die Fehlerbalken zeigen die Streuung der Werte der drei Parabel, die für jeden Zeitpunkt aufgenommen wurden.



**Abb. 4.35.** Die Spannung von Mg bedampftem Quarz mit EP301-Beschichtung, während der Korrosion im Wasser.

Wie man sieht, änderte sich in 40 Stunden der Korrosion die Spannung in dem Schichtsystem innerhalb der Messgenauigkeit nicht. Wenn die Korrosion uniform auf der ganzen Fläche der Elektrode verlaufen würde, sollte die Bildung des Hydroxides die Änderung der lateralen Spannung verursachen. Das Volumen der gebildeten Korrosionsprodukte verursacht wahrscheinlich nur den Druck auf die Beschichtung und keine laterale Spannung in Magnesiumhydroxid-Schicht. Die Beschichtung ist aber wesentlich dünner und viel weicher als der Quarzkristall, so ist die Spannung in der Beschichtung zu klein und konnte nicht gemessen werden.

Aus der Gl. 4.9 und dem Proportionalitätsfaktor für die eingesetzten Quarze kann man ausrechnen, welche Änderung des Kompensationsdruckes, zum Beispiel, eine 10%-ige Volumenexpansion der Polymerschicht hervorrufen würde. Für den typischen

E-Modul eines Epoxid-Polymers von 50 MPa und die Schichtdicke von 1200 nm würde die Spannung in der Schichte nur  $3.6 \text{ J/m}^2$  betragen, und die entsprechende Änderung im Kompensationsdruck würde 0.3 mbar betragen. Also würde die Genauigkeit, mit der der Kompensationsdruck gemessen wird, nicht dazu ausreichen, die Spannungsänderung in der Polymerschicht zu messen. Allerdings würde diese Genauigkeit ausreichen um die Spannung zu messen, die eine 1 nm Dicke amorphe epitaktisch aufgewachsene Magnesiumhydroxid-Schicht hervorrufen würde.

Die Faktoren, welche die Genauigkeit der Messung beeinflussen, sind vorwiegend die Genauigkeit der Druckmessung und die Druckempfindlichkeit der Resonanzfrequenz des Quarzes. Bei den eingesetzten Quarzen hat die Druckänderung zwischen -130mbar und 0mbar eine Frequenzverschiebung von etwa 60 Hz hervorgerufen, wobei die Resonanzfrequenz in Flüssigkeiten wegen des Rauschens nur etwa 5 Hz genau gemessen wurde. Zur Steigerung der Genauigkeit der Methodik könnte man also die Druckmessgenauigkeit durch Einsetzen eines anderen Manometers erhöhen und andere Resonatoren entweder mit der kleineren Dicke oder mit dem größeren Diameter einsetzen. Folgende Überlegungen erlauben die Druckempfindlichkeit der Resonanzfrequenz des Quarzes in Abhängigkeit von seiner Dicke und Größe abschätzen.

Die normierte Resonanzfrequenz des Quarzes ist proportional zu Schallgeschwindigkeit und damit zu dem Mittelwert des Schermoduls von Material. Angenommen der Schermodul des Materials  $G_q$  ändert sich unter der lateralen Dehnung  $\epsilon$  um einen Betrag  $\Delta G_q$ :

$$\Delta G_q = G_{q1}\epsilon + G_{q2}\epsilon^2 \quad (4.11)$$

$G_{q1}$  und  $G_{q2}$  sind die Entwicklungskoeffizienten.

Die normierte Resonanzfrequenz eines Quarzes mit der Dicke  $d_q$  wird dann wie folgt geschrieben:

$$\frac{\delta f}{f} = \frac{f + \delta f}{f} - 1 \approx \frac{\sqrt{G_q + \langle \Delta G_q \rangle}}{\sqrt{G_q}} - 1 \approx \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta G_q \rangle}{G_q} = \frac{1}{2} \frac{1}{G_q} \frac{1}{d_q} \int_{-d_q/2}^{d_q/2} G_{q1}\epsilon(z) + G_{q2}\epsilon^2(z) dz \quad (4.12)$$

Der lineare Term fällt aus Symmetriegründen weg, und mit  $\epsilon(z) = z/R$ , wo  $R$  der Krümmungsradius ist, ergibt sich:

$$\frac{\delta f}{f} = \frac{1}{48} \frac{G_{q2}}{G_q} \frac{d_q^2}{R^2} \quad (4.13)$$

Einsetzen des  $1/R$  aus der Gl. 4.8 für die Durchbiegung der runden Scheibe aufgrund des einseitigen Druckes ergibt für die Druckabhängigkeit der normierten Resonanzfrequenz:

$$\frac{\delta f}{f} \approx \frac{1}{48} \frac{G_{q2}}{G_q} \left( \frac{3(1-\nu^2)}{4\pi E} \right)^2 \frac{r^4}{d_q^4} p^2 \quad (4.14)$$

der Vorfaktor  $a$  ist damit wie die vierte Potenz des Durchmesser-Dicke-Verhältnisses skaliert.



Für die 10 MHz Quarze mit 1 Zoll im Diameter (Diameter der O-Ringe  $r=12\text{mm}$ ) sollte also die Druckabhängigkeit um Faktor  $(12/5)^4=33$  höher werden. Damit wäre es auch möglich, die Spannungen, die von dem Polymerfilm aufgebaut werden, zu messen.

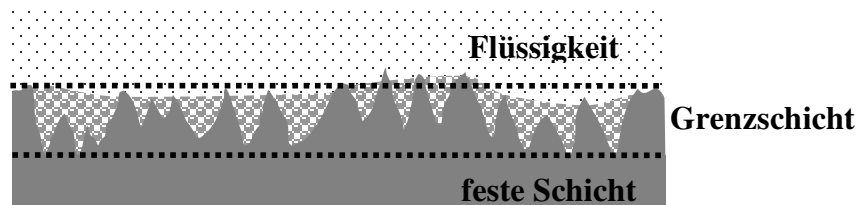
Die Messungen mit den anderen Resonatoren wurden aber aus Zeitgründen nicht durchgeführt.

#### 4.4.4 Einfluss der Rauigkeit auf die Antwort der Quarzmikrowaage in Flüssigkeiten.

Die Rauigkeit der Oberflächen hat zwei grundsätzlich unterschiedliche Effekte auf die Quarzmikrowaagen Antwort. Ein Effekt ist ganz allgemein in der physikalischen Chemie der Oberflächen begründet und besteht darin, dass die wahre Fläche auf den rauen Oberflächen größer ist als die geometrische. Dieser Effekt tritt in gleichen Massen in Gasen und Flüssigkeiten auf, und kann zu erheblichen Fehlern führen, insbesondere wenn die untersuchenden Schichten ein großes Fläche/Volumen-Verhältniss haben, wie zum Beispiel die adsorbierten Monolagen.

Ein anderer Effekt der Rauigkeit hat mit dem Messprinzip der Quarzmikrowaagen zu tun, in dem die Masse und viskoelastischen Eigenschaften über die Resonanzfrequenz der Scherschwingung ermittelt werden.

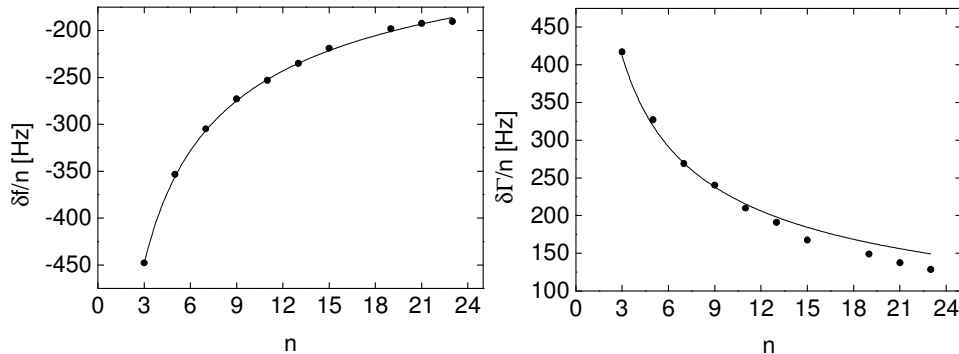
Die meisten Gleichungen und Modelle die zur Analyse der Quarzmikrowaagenantwort eingesetzt werden, setzen eine glatte Grenzfläche in dem Schichtsystem auf dem Quarz und zwischen dem Schichtsystem und dem umgebenden Medium. Die Rauigkeit der Grenzflächen führt zur Existenz einer Zwischenschicht, die bei der Scherschwingung die kombinierten akustischen Eigenschaften der zwei aneinander grenzenden Schichten hat. Besonders großen Einfluss hat dieser Effekt auf der Grenzfläche zu einer Flüssigkeit. Die Grenzschicht in Abb. 4.36 hat die Schernachgiebigkeit und Dichte, die zwischen denen von Flüssigkeit und von der festen Schicht liegen.



**Abb. 4.36 Schematische Darstellung einer rauen Grenzfläche zwischen dem Quarz und der Flüssigkeit**

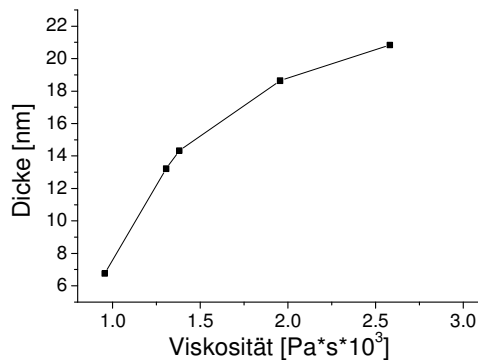
Man könnte sich ein einfaches Modell vorstellen, wonach die Flüssigkeit in der Zwischenschicht träge mitschwingt und der Quarz eine zusätzliche Masse registriert. Die experimentell auf einem Quarz mit Aluminiuelektrode gemessenen Frequenzverschiebungen nachdem der Quarz in Kontakt mit Wasser gebracht wurde, können tatsächlich sehr gut mit einem Modell beschrieben werden, das ein Quarz im Kontakt mit Flüssigkeit mit einer träge mitschwingender Schicht mit vernachlässigbar kleiner Schernachgiebigkeit darstellt. Die Ergebnisse der Modellierung sind in der Abb. 4.37 dargestellt. Es kommt heraus, dass in den Rauigkeiten ein Volumen von Wasser mitschwingt, welches einer Schicht von Wasser mit einer Dicke von 6.5 nm entspricht.

Dass allerdings die Wirklichkeit komplexer ist, kann man sowohl an den Bandbreiten der Resonanz als auch an der Abhängigkeit des Volumens der mitschwingenden Schicht von der Viskosität der Flüssigkeit sehen. Obwohl die Genauigkeit der Bandbreitenbestimmung etwas schlechter ist, als die von den Resonanzfrequenzen, kann man eine systematische Abweichung des Modells vom Experiment bei höheren Obertönen erkennen.



**Abb. 4.37 Experimentale und modellierte Änderungen der Resonanzfrequenz und Bandbreite auf einem 5 MHz Quartz mit 600 nm dicken Aluminiumelektrode im Kontakt mit bidest. Wasser.**

Die Abhängigkeit der in Modellierung ermittelten Dicke der mitschwingenden Schicht von der Viskosität der Flüssigkeit im Kontakt mit Quarz wurde auf einer Reihe von Ethanol-Wasser-Gemischen untersucht (Abb. 4.38). Man sieht, dass es mit steigender Viskosität der Flüssigkeit die Menge der mitschwingenden Flüssigkeit steigt.



**Abb. 4.38 Die Viskositätsabhängigkeit der in Modellierung ermittelten Dicke der Schicht der Flüssigkeit, die in Rauigkeiten eingeschlossen mit dem Quarz schwingt. 5MHz Quarz mit Aluminiumelektrode.**

Die Rauigkeitseffekte können also nicht nur durch das in Rauigkeiten eingeschlossenes Volumen beschrieben werden. Die Unebenheiten auf dem Quarz beeinflussen die Quarzmikrowaagenantwort noch auf eine andere Weise. Man kann sie zum Beispiel als Körper komplexer Geometrie, die in der Flüssigkeit bewegt werden, betrachten. Allerdings kann die Berücksichtigung der Strömungsprozesse an der Grenzfläche nicht erklären, warum die tatsächliche Bandbreite der Resonanz, die im Prinzip die Energieverluste widerspiegelt, kleiner ist als die von dem Modell für glatte Grenzfläche vorhergesagte. Die Effekte der Rauigkeit sollten die Energieverluste steigern und nicht umgekehrt. Die Untersuchung dieser Effekte kann möglicherweise eine zusätzliche Information über die Rauigkeit der Grenzflächen und deren

Änderung in Prozessen in den Schichtsystemen auf dem Quarz geben, soll aber erst auf den einfachen Systemen durchgeführt werden.

Im Fall der Magnesium-Polymer Schichtsystemen spielen die Rauigkeitseffekte folgende Rolle: die durch Modellierung ermittelte Schichtdicke des Polymers steigt in den ersten Sekunden im Kontakt mit Wasser um einen Betrag, der die Masse der in Rauigkeiten eingeschlossener Schicht widerspiegelt. Für die polymerbeschichteten Magnesiumproben lag die Schichtdicke der mitschwingenden Schicht von Wasser im Bereich von 3 bis 10 nm. In der Betrachtung der Korrosionsprozesse wurde aber die Änderung der ermittelten Schichtdicke in weiterem Verlauf berücksichtigt, und nicht dieser Sprung in der Dicke sofort nach dem Kontaktieren des Quarzes mit Wasser.

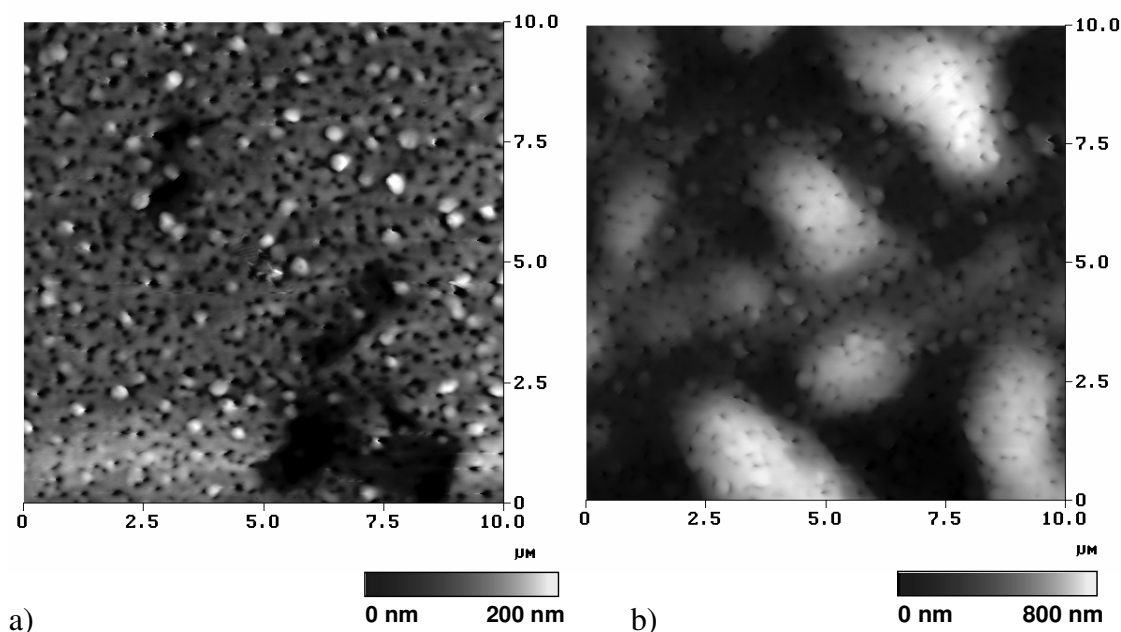
Wie die weiter aufgeführten rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen zeigen, ändert sich die Oberfläche der Schichtsysteme in Korrosion. Allerdings passieren diese Änderungen auf einer großen Längenskala, so dass die Höhe der Unebenheiten kleiner ist, als der Abstand zwischen ihnen. Die Rauigkeit auf der kleineren Skala ändert sich in Korrosion wenig.

Im Rahmen der Untersuchungen in dieser Arbeit wurde der Einfluss der Rauigkeitsänderung in den Schichtsystemen auf die mit Quarzmikrowaage gemessene Massenänderung vernachlässigt.

## 4.5 AFM-Untersuchungen an Schichtsystemen

Die gravimetrischen Methoden liefern wichtige quantitative Information über Prozesse in den Schichtsystemen, aber diese Information ist integral. Für das Verständnis von Mechanismen dieser Prozesse ist die lokal aufgelöste Information von großer Bedeutung und diese kann die Untersuchung der Grenzflächenmorphologie in den Schichtsystemen liefern. Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie in den Schichtsystemen wurde in dieser Arbeit die Rasterkraftmikroskopie (AFM) angewendet.

Um die frühen Stadien der Korrosion unter einem Polymerfilm zu untersuchen, wurde simultane QMW-AFM Messung durchgeführt. Ein Quarzresonator mit der aufgedampften Magnesiumelektrode wurde mit Mowital beschichtet und in einer speziellen Flüssigkeitszelle im Kontaktmodus mit AFM untersucht, dabei wurden die Resonanzfrequenz und die Bandbreite der Resonanzkurve mittels Netzwerkanalysator gemessen. Die Besonderheiten der Flüssigkeitsmessung am AFM erlauben leider nicht, in den ersten Minuten nach dem Einführen des Wassers die Aufnahmen zu bekommen, so sind die ersten Aufnahmen etwa 15 Minuten nach dem Beginn der Korrosion entstanden. Die QMW-Messung lief ununterbrochen, und zeigte den üblichen Verlauf der Korrosion unter einer Mowital-Schicht.

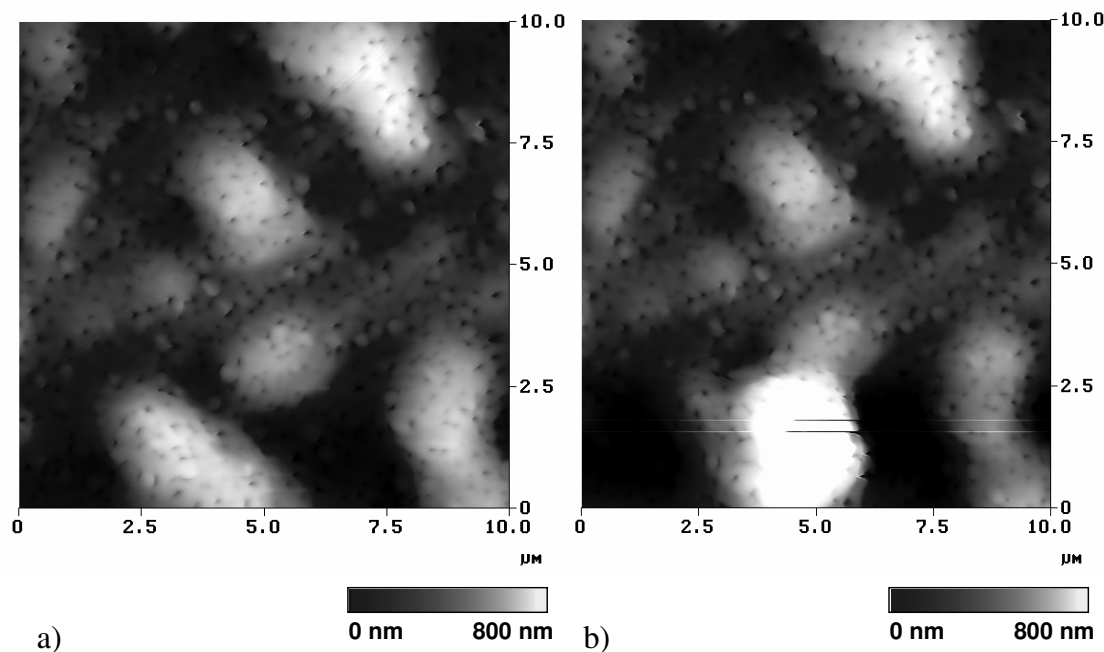


**Abb. 4.39.** Die AFM-Aufnahmen der Oberfläche eines, mit Mowital beschichteten Quarzes: (a) vor dem Start des Experimentes (im trockenen Zustand); (b) nach etwa 15 Minuten nach dem Einfüllen des dest. Wassers in die Zelle.

Wie man in der Abb. 4.39 sieht, hat sich die relativ glatte Oberfläche der trockenen Probe (Farbskalierung der AFM-Aufnahmen 0-200 nm) stark geändert. Auf der Oberfläche haben sich Aufwölbungen gebildet, so dass die Farbskalierung auf 0-800nm geändert werden musste. Die Zusammensetzung dieser Aufwölbungen ist aus den AFM-Bildern noch nicht klar. Allerdings kann man davon ausgehen, dass Wasserstoff, als Produkt der Reaktion von Magnesium mit Wasser nicht der größte

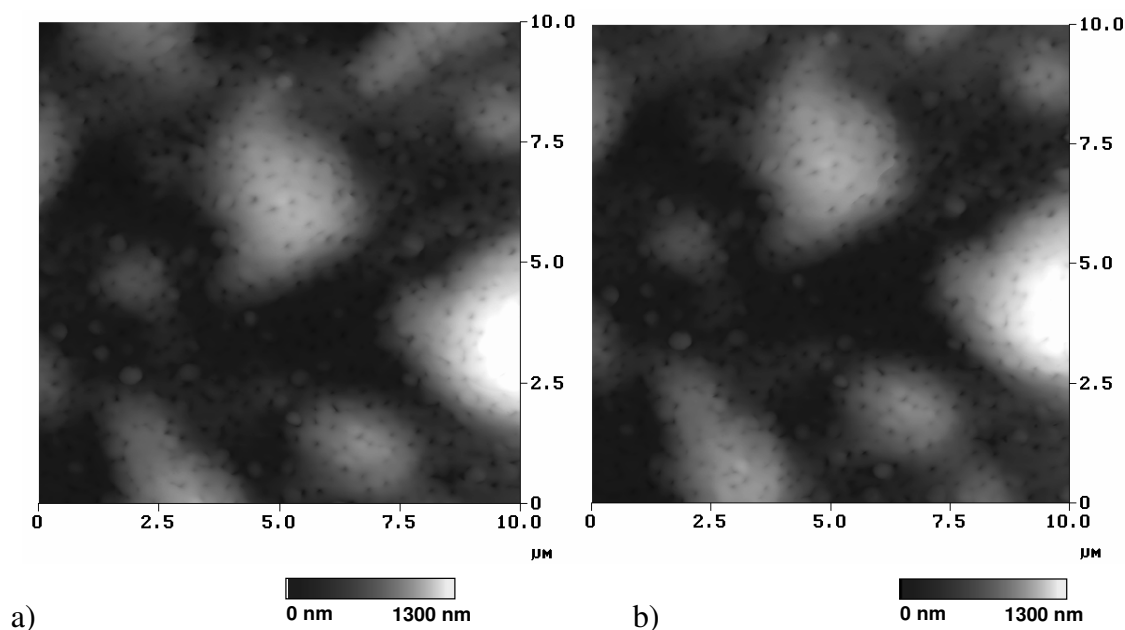
Teil des Inhalts dieser Aufwölbungen ist, da die Diffusion des Wasserstoffs durch die Polymerbeschichtung mindestens um eine Größenordnung schneller verläuft, als die Diffusion von Wasser.

Im weiteren Verlauf der Prozesse hat sich die Oberfläche der Probe nicht stark geändert, die Fläche und die Höhe der Aufwölbungen sind etwas größer geworden. Die Abb. 4.40 zeigt, zum Beispiel, wie zwei dieser Aufwölbungen sich zusammenschließen.



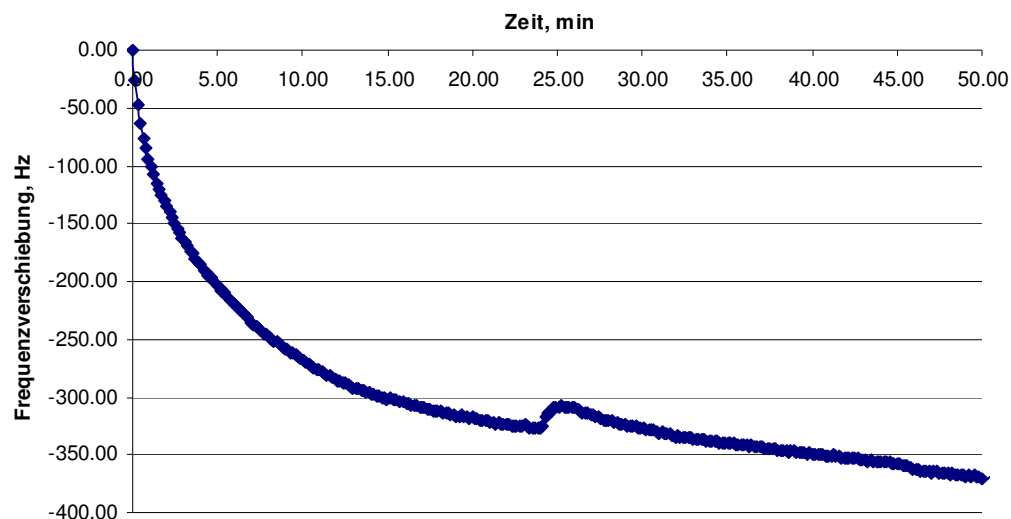
**Abb. 4.40.** Die zwei aufeinander folgenden Bilder (Zeitabstand etwa 3 Minuten) der Probenoberfläche nach etwa 30 Minuten in destilliertem Wasser. Im unteren Teil des Bildes schließen sich zwei Aufwölbungen zusammen.

Während der Messung musste wegen des Driftes des AFM-Scanners die Stelle gewechselt werden, so sind die Bilder von der gleichen Stelle während der ganzen vierstündigen Messung leider nicht vorhanden, aber die Aufnahmen in Abb. 4.41, die nach 200 Minuten in einem Abstand von 50 Minuten auf einer und der gleichen Stelle aufgenommen wurden, zeigen, dass die Form und Anzahl der Aufwölbungen sich nicht geändert hat, und sie auch nicht bemerkbar größer geworden sind. (Die Farbskalierung der Bilder wurde auf 1300 nm geändert wegen sehr hohen Aufwölbung am rechten Rand des Bildes, sonst erkennt man an dem Farbkontrast, dass die meisten Aufwölbungen im Bereich von 800nm Höhe liegen, also nicht höher als die auf den ersten Bildern sind.



**Abb. 4.41.** Die Probenoberfläche nach etwa 200 Minuten (a) und nach 250 Minuten (b) im Wasser.

Die QMW-Messung zeigt in den ersten Minuten der Messung einen steilen Anstieg der Masse, und dann ändert sich die Masse langsamer (Abb. 4.42).



**Abb. 4.42.** Die Resonanzfrequenz Verschiebung des 5 MHz-Quarzes während der ersten Stunde der AFM-Messung. Zeitpunkt 0 entspricht dem Einfüllen des Wassers in die AFM-Zelle.

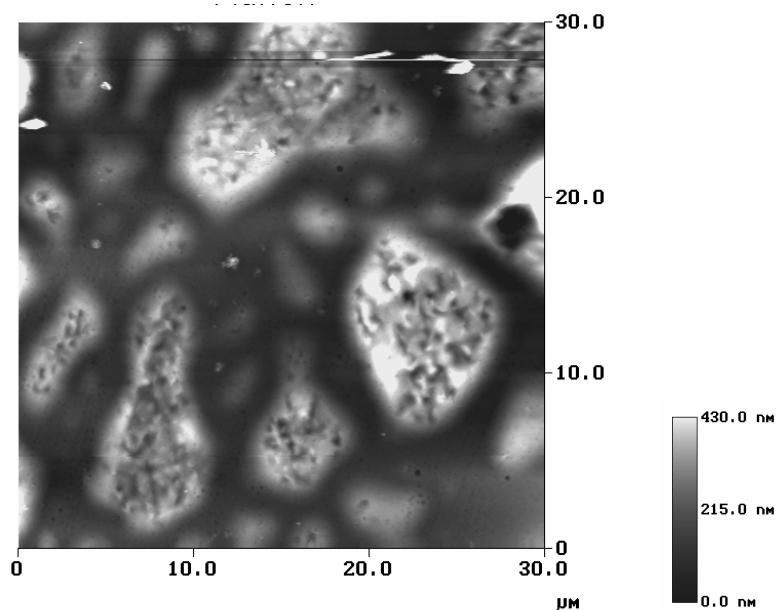
Die Schichtdicke des Mowitals, berechnet aus der Frequenzverschiebung nach der Auftragung, beträgt etwa 250 nm, mit Wasseraufnahme des Mowitals von 5%, sollte die Frequenzverschiebung durch Sättigung des Polymers mit Wasser etwa 80 Hz betragen.

Aus den AFM-Aufnahmen lässt sich das Volumen der aufgewölbten Stellen berechnen, indem man erst mit Hilfe des Programms „Grain Size“ durch das Bild eine Ebene durchlegt, die nur diese Stellen lässt und alle tiefer liegende Bereiche abschneidet. Aus der Lage der Ebene relativ zu dem höchsten Punkt des Bildes kann man dann in einem Programm „Bearing“ die Fläche und das Volumen der Bereiche über dieser Ebene ausrechnen. Also auf dem  $10 \times 10 \mu\text{m}$  Bild das nach etwa 17 Minuten aufgenommen wurde, beträgt das Volumen  $4.66 \mu\text{m}^3$ . Umgerechnet sollte die Frequenzverschiebung, die solches Volumen von Wasser verursacht bei etwa 200 Hz liegen.

In der Quarzmikrowaagenmessung in der Abb. 4.42 ist die Frequenzverschiebung nach 17 Minuten etwa 300 Hz.

Also deutet die Massenbilanz aus der QMW-Messung darauf hin, dass in den Aufwölbungen unter dem Polymer in den ersten Minuten der Korrosion tatsächlich vorwiegend Wasser und nicht die Korrosionsprodukte oder Gase sind. Die Korrosionsprodukte des Magnesiums (Oxid und Hydroxid) haben viel höheren Dichten als Wasser ( $\rho_{\text{MgO}}=3.58 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{Mg(OH)}_2}=2.36 \text{ g/cm}^3$ ), und die Gase haben viel kleinere Dichten.

Um mehr über die Prozesse im Schichtsystem zu erfahren, wurde die Morphologie der Metalloberfläche nach der Korrosion unter einer Polymerschicht untersucht. Dafür wurden nicht die relativ rauen aufgedampften Magnesiumproben verwendet, sondern die sehr glatt polierten HPMG Proben. Die frisch polierten Proben wurden aus der THF-Lösung mit dünner (etwa 500 nm) Mowital-Schicht beschichtet. Die Abb. 4.43 zeigt die Oberfläche der trockenen Probe mit Polymerschicht nach 40-stündiger Korrosion in mit  $\text{Mg(OH)}_2$  gesättigtem Wasser.

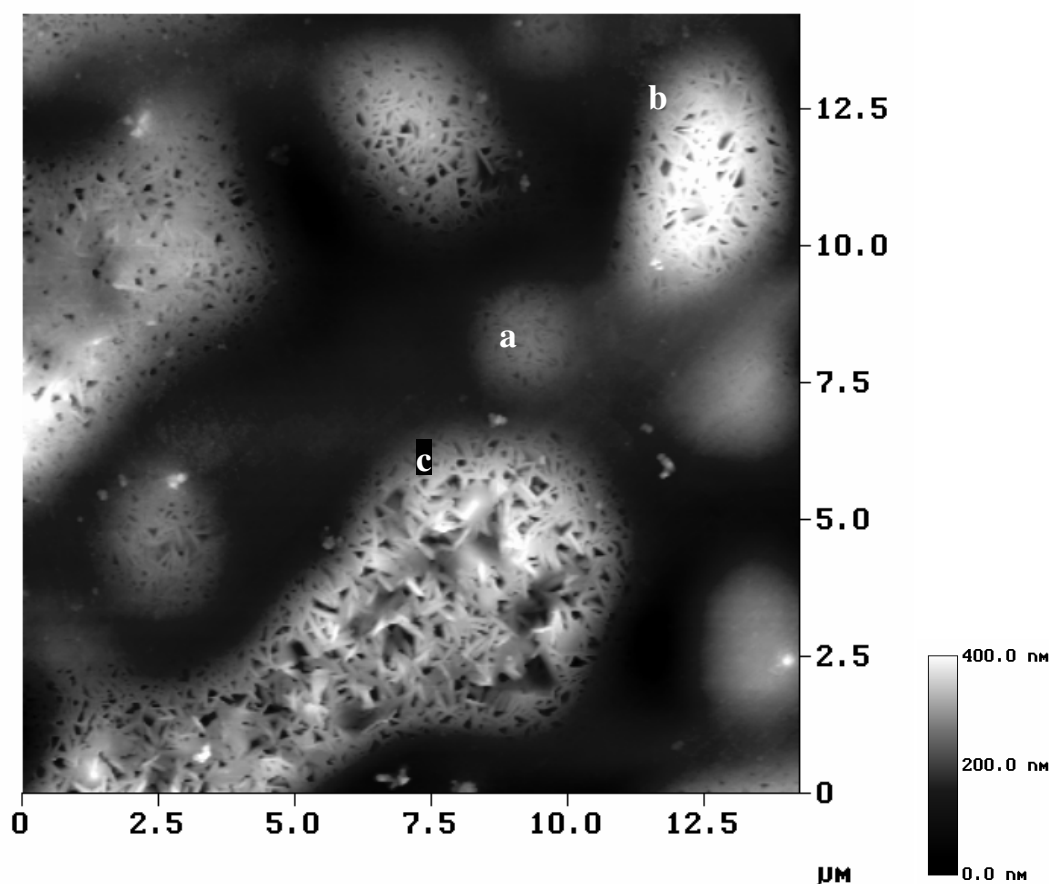


**Abb. 4.43.** Die AFM-Aufnahme im Tapping-Modus der Oberfläche einer polierten HPMG-Magnesiumprobe mit etwa 500 nm dicker Mowital-Beschichtung nach 40 Stunden der Korrosion in mit  $\text{Mg(OH)}_2$  gesättigtem Wasser.

Optisch ist die Probenoberfläche, die im Kontakt mit Wasser war, matt geworden, und auf der AFM Aufnahme sieht man, dass es Bereiche gibt, wo Polymer uneben liegt, von unten angehoben, man sieht aber nicht den Materialkontrast im Phasenverschiebungsbild. Das heißt, dass die Polymerschicht von den gebildeten Korrosionsprodukten nicht beschädigt wurde. Nachdem die Mowitalschicht mit THF vollständig entfernt wurde sieht man die Strukturen deutlich besser (

Abb. 4.44).

Die erhabenen Bereiche auf der trockenen Probe sind offensichtlich an den Stellen der Aufwölbungen unter dem Polymerfilm entstanden. Im trockenen Zustand haben sie wesentlich rauere Morphologie, als die unter Wasser vermessenen. Das ist damit zu erklären, dass die Aufwölbungen bei der Messung unter Wasser noch mit Wasser gefüllt sind. Nachdem das Wasser austrocknet, fällt die Polymerschicht ab und spiegelt praktisch die Morphologie der festen Oberfläche wieder. Die Höhe der erhabenen Bereiche von etwa 400 nm ist etwa 2 Mal kleiner, als die von Aufwölbungen, die unter Wasser abgebildet wurden, was darauf hindeutet, dass die Polymerschicht in diesen Aufwölbungen keinen mechanischen Kontakt zu der Oberfläche der Korrosionsprodukte hat und nur zwischen der Aufwölbungen auf der Oberfläche haftet.



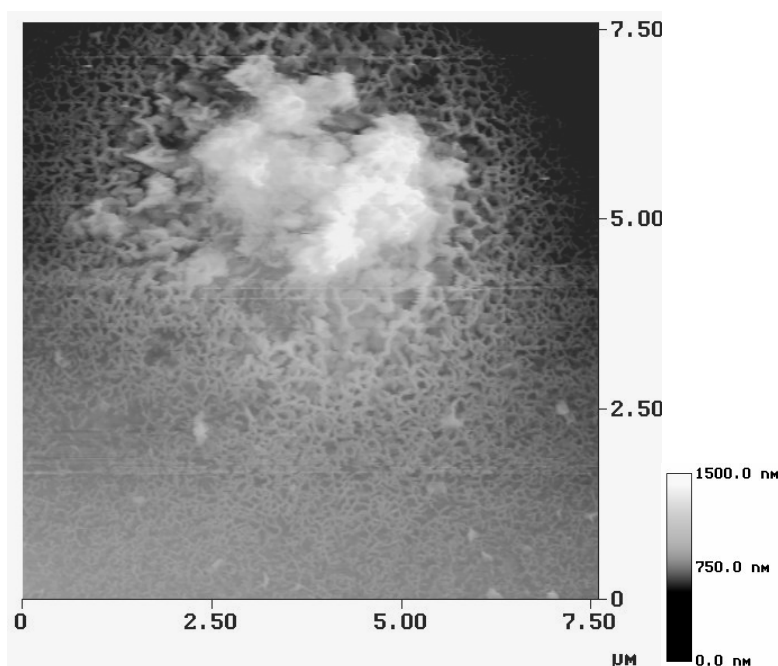
**Abb. 4.44.** AFM-Aufnahme einer unter Mowitalbeschichtung korrodierten Magnesiumprobe nach dem Entfernen des Mowitals mit THF. Die Bezeichnungen a,b und c sind im Text erklärt.



Auf der AFM Aufnahme sind verschiedene Stadien des Entstehens solcher angehobenen Stellen zu sehen:

- a) die ganz frühen Stadien, wo man auf der Oberfläche leichte Aufwölbung erkennt;
- b) die etwas späteren Stadien, wo die Aufwölbung größer ist, und kleine Risse auf Oberfläche hat. Hier sieht man deutlich dass diese Aufwölbungen durch etwas entstanden sind, was eine Schicht direkt an der Metalloberfläche von unten anhebt;
- c) die großen Aufwölbungen, wo in der Mitte schon eine etwas andere Morphologie der Korrosionsprodukte zu sehen ist.

Die Probe, wo eine Konversionsrandschicht aus Magnesiumhydroxid bei hohem pH erzeugt wurde, sieht die Oberfläche nach 40 Stunden im Kontakt mit Wasser weniger matt aus, was durch schützende Wirkung dieser Konversionsrandschicht zu erklären ist. Allerdings gibt es auch auf dieser Probe Bereiche, wo die Konversionsrandschicht von darunter wachsender Korrosionsprodukten aufgebrochen wird und Bereiche wo die Oberfläche praktisch keine Spuren der Korrosion aufweisen. In der Abb. 4.45 sieht man eine AFM-Aufnahme von dem Bereich mit aufgebrochener Konversionsrandschicht und anderer Morphologie der Korrosionsprodukte in der Mitte.



**Abb. 4.45. Die AFM-Aufnahme der Oberfläche einer polierten Magnesium-Probe mit Konversionsrandschicht, korrodiert 40 Stunden unter Mowitalbeschichtung, nach dem Entfernen des Mowitals mit THF.**

Die aufgebrochene Schicht auf der Abb. 4.45 sieht wesentlich dicker aus als die auf der Probe ohne Konversionsrandschicht (Abb. 4.44).

Aber auch eine Schicht die auf der Probe ohne KRS in Abb. 4.44, die anscheinend von Korrosionsprodukten angehoben und aufgerissen wird, ist zu dick um eine natürliche Oxidhaut des Metalls zu sein, die nur einige Nanometer stark sein sollte. Da die Proben frisch poliert mit Polymer überzogen wurden, sollte diese Schicht nach der Polymerbeschichtung entstanden sein, und ist wahrscheinlich eine Schicht aus Magnesiumhydroxyd, die in den ersten Minuten der Korrosion entstanden ist. Unter

dem Polymer ist die Verfügbarkeit vom Wasser begrenzt, sowie der freie Platz. Die unter dem Polymer entstandene Konversionsrandschicht besitzt wahrscheinlich deswegen bessere Barriereigenschaften, als die wasserhaltige, zerklüftete und lose Schicht, die im Überschuss von Wasser bei pH unter 13 entsteht. Nachdem sich diese Schicht gebildet hat, und nicht das ganze Wasser von der Korrosion verbraucht wurde, haben sich die Wasseransammlungen gebildet, wo das Wasser über dem Magnesiumhydroxyd stand. An solchen Stellen ging die Korrosion weiter, und diesmal hat sich unter der dichten Magnesiumhydroxid-Schicht ein „normales“ grob kristallines Magnesiumhydroxid gebildet, und die obere Schicht ist aufgeplatzt. Die Oberflächenmorphologie in den zentralen Bereichen der aufgeplatzten Aufwölbungen ist für Magnesiumhydroxid charakteristisch, das in direktem Kontakt mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -gesättigtem Wasser entstand, was zusätzlich die Existenz der Wasseransammlungen unter der unbeschädigten Polymerbeschichtung bestätigt.

## 4.6 Fluoreszenzspektroskopische und photometrische Untersuchungen

### 4.6.1 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen der Wasserdiffusion in den Schichtsystemen

Um das Verhalten von Wasser unter Polymerbeschichtung zu untersuchen wurde in dieser Arbeit die Fluoreszenzspektroskopie angewendet, da diese Methode hochempfindlich und nicht destruktiv ist.

Als Fluoreszenzfarbstoff wurde hier das Natriumsalz der Perylenettrasulfonsäure (NPTA) verwendet. Sein Anregungs- und Emissionsspektren überschneiden sich nicht mit den Adsorptionsspektren von verwendeten Polymeren, was die Messungen durch den Polymerfilm erlauben. NPTA löst sich gut in Methanol und lässt sich gut mit Schleuderbeschichtung auf die Metalloberfläche auftragen. Der Farbstoff ist wasserlöslich aber praktisch unlöslich in THF, MEK und Isopropanol, die als Lösemittel für Polymere verwendet wurden. Daher kann man davon ausgehen, dass auf die Oberfläche aufgebracht Farbstoff beim Beschichten mit Polymeren zum größten Teil auf der Grenzfläche Substrat/Polymer bleibt und nicht entfernt wird, oder sich in der Polymerschicht löst.

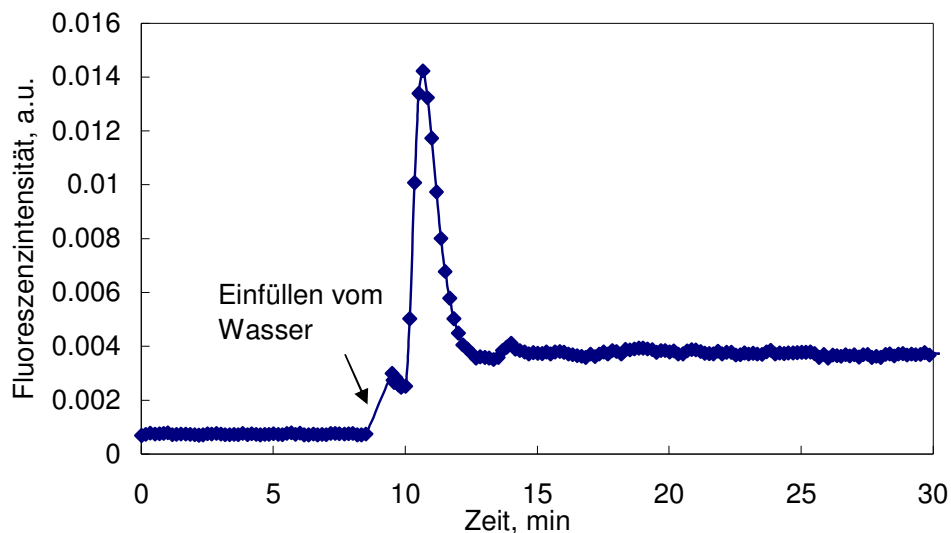
Die Fluoreszenzspektren von NPTA auf Magnesiumproben wurden in Reflektionsgeometrie aufgenommen. Der Farbstoff liegt auf den Proben nach der Beschichtung in einem kristallinen Zustand vor, daher ist die Fluoreszenzintensität wegen der Fluoreszenzselbstlöschung sehr niedrig. Die Fluoreszenzintensität der Magnesiumprobe mit NPTA ändert sich auch nach der Beschichtung der Probe mit Polymeren nicht, was bestätigt, dass der Farbstoff auch unter dem Polymer auf der Metalloberfläche kristallin vorliegt.

Erst nach dem kurzen (wenige Minuten) Kontakt der Probe mit Wasser steigt die Fluoreszenzintensität von NPTA deutlich und ergibt ein, für wässrige Lösung der NPTA typisches Spektrum. Der Anstieg der Fluoreszenzintensität ist dadurch zu erklären, dass die Kristalle des Farbstoffes sich aufgelöst haben und die Moleküle in gelöster Form stark fluoreszieren. Dabei soll die Menge von Wasser fürs Auflösen der Kristalle ausreichen, das sind also nicht die einzelnen Wassermoleküle, sondern größere Mengen freies Wasser. Die Lebenszeit der Fluoreszenz entspricht der von NPTA in wässriger Lösung. Die Fluoreszenz von PTA-Ionen wird also nicht stark von Oberflächen beeinflusst, sie erfahren normale „bulk“ Wasser Umgebung, also befinden sich wahrscheinlich in Wasseransammlungen unter dem Polymer.

Eine Reihe kinetischer Versuche wurde durchgeführt, um die Bildung der Wasseransammlungen unter dem Polymer zu studieren. Die Magnesiumproben wurden mit NPTA und anschließend mit Polymer beschichtet. Die Fluoreszenzintensität bei einer Stellung der Monochromatoren (Anregung: 360 nm, Emission 406 nm) mit in kurzen (2-3 sec.) Zeitabständen aufgenommen. Die Intensität wurde zuerst in trockenem Zustand gemessen, dann wurde die Messung kurz aufgehoben, das Wasser wurde in die Zelle eingefüllt, und die Messung wurde fortgesetzt.

Die Abb. 4.46 zeigt ein typischer Verlauf der Fluoreszenzintensität. Auf eine auf das Glassubstrat aufgedampfte Magnesiumprobe wurde durch Schleuderbeschichtung aus

Lösung in Methanol NPTA aufgebracht, und die Probe wurde tauchbeschichtet mit 200 nm Mowital B30H aus der THF-Lösung.

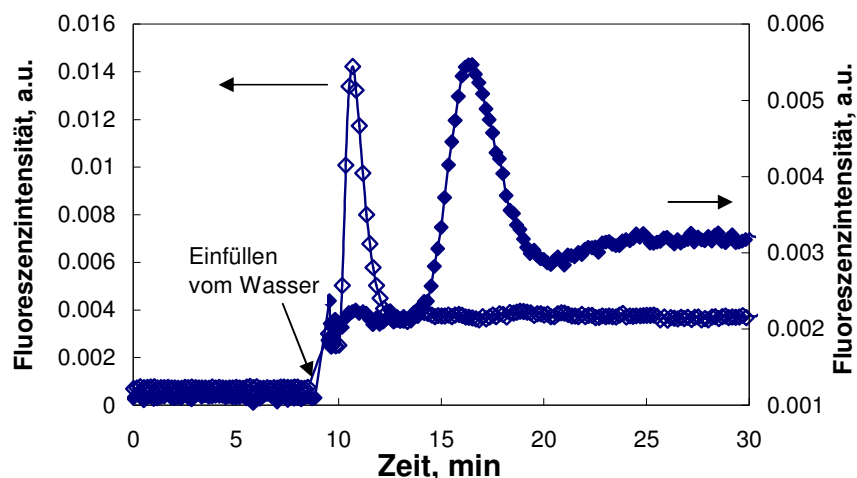


**Abb. 4.46. Fluoreszenzkinetik einer aufgedampften Magnesiumprobe mit NPTA und Mowital-Schicht (etwa 200 nm dick) im Kontakt mit Wasser.**

Der erste Anstieg der Intensität in Abb. 4.46 sofort nach dem Einfüllen des Wassers in die Zelle ist wahrscheinlich mit den Änderung der optischen Eigenschaften der Zelle verbunden beim Einfüllen und nicht mit den Prozessen im Schichtsystem. Nach kurzer Zeit danach setzt ein stärkerer Anstieg ein, der mit dem Auflösen der NPTA-Kristalle in Wasser das durch die Polymerschicht diffundiert hat, verbunden ist.

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität, die danach auftritt ist anscheinend damit zu erklären, dass der Farbstoff aus dem von Fluoreszenzspektroskopie beobachtetem Volumen austritt. Nach der Abnahme bleibt die Intensität auf etwas höherem Niveau, was dadurch zu erklären ist, dass der Farbstoff sich in der ganzen Zelle gleichmäßig verteilt. Das Wasser in der Zelle nach dem Entfernen der Probe bleibt fluoreszent, und zeigt ein, für wässrige NPTA-Lösung typisches, Spektrum.

Dass der Wassertransport am Anfang durch Diffusion erfolgt, bestätigen die Experimente mit dickeren Polymerschichten, wo die Zeit zwischen dem Zugeben von Wasser und dem Anstieg der Intensität länger wird (Abb. 4.47). Und die Proben mit Polymerschicht von ungleichmäßiger Dicke, die, zum Beispiel, durch Schleuderbeschichtung hergestellt wurden, zeigen mehrere Spitzen in der Fluoreszenzkinetik. Wenn Wassertransport am Anfang durch einige wenige Defekte im Polymerfilm und dann schnell in der Grenzfläche erfolgen würde, sollte die Dicke und die Gleichmäßigkeit der Filme keine so große Rolle spielen. Die Polymerfilme, die durch Eintauchen in Polymerlösung hergestellt wurden, sind meist defektfrei, was von Korrosions-Messungen bestätigt wird. Sie halten mehrere Stunden in Wasser aus, ohne der, gut im Mikroskop erkennbaren, Unterwanderung des Wassers ausgegangen von Defekten, die den direkten Zugang zu der Metalloberfläche erlauben.



**Abb. 4.47. Vergleich der Fluoreszenzkinetik auf aufgedampften Mg-Proben mit NPTA und dünner (etwa 200 nm) und dicker (etwa 1µm) Mowital-Schicht.**

Mit der Annahme, dass Abnahme der Intensität auch von einem Diffusionsprozess kontrolliert ist kann man den entsprechenden Diffusionskoeffizienten wie folgt ausrechnen. Da die Position des Maximums in der Fluoreszenzintensität durch den langsameren Prozess des Austretens vom Farbstoff aus dem beobachteten Volumen bestimmt wird, kann man nach (Gl. 4.17) aus den Lagen der Maxima der Intensitätskinetik auf zwei Proben mit unterschiedlicher Polymerschichtdicke den Diffusionskoeffizienten abschätzen.

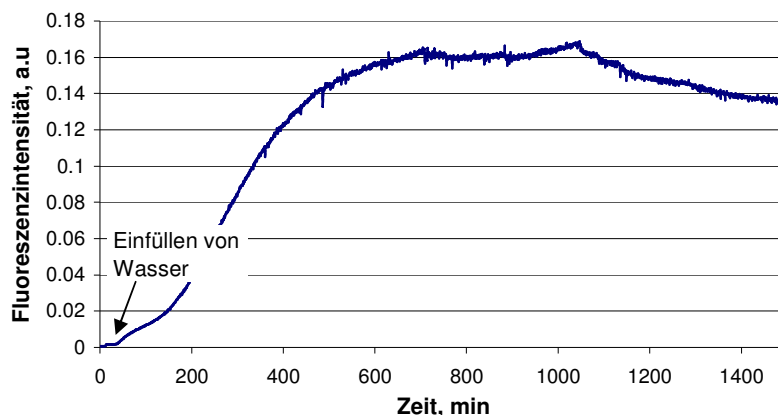
$$\langle x_1^2 \rangle = 2Dt_1 \quad (4.15)$$

$$\langle x_2^2 \rangle = 2Dt_2 \quad (4.16)$$

$$D = \frac{\langle x_2^2 \rangle - \langle x_1^2 \rangle}{2(t_2 - t_1)} \quad (4.17)$$

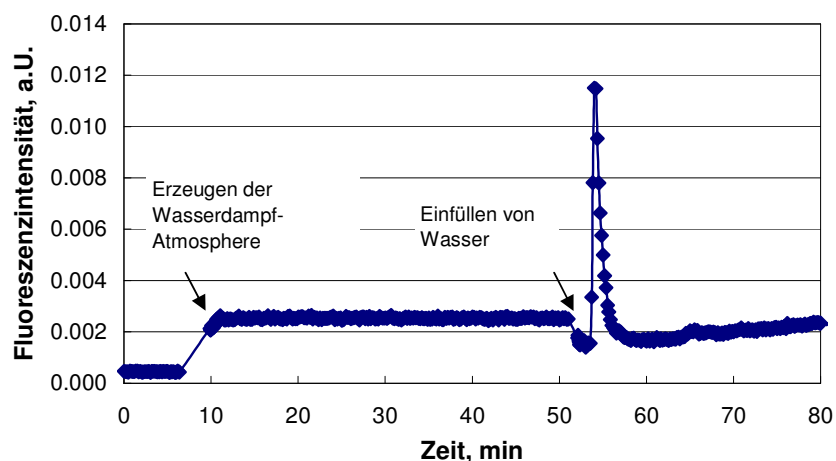
Für die zwei mit Mowital beschichteten Proben aus der Abb. 4.47 mit den Dicken von 200 nm und 1000 nm und der Zeitdifferenz der maximalen Fluoreszenzintensität von 5.8 Minuten beträgt der Diffusionskoeffizient nach Gl. 4.17  $D = 1.3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Die Lage des Maximums auf der Probe, wo der Farbstoff in ein Film aus dem Polymer (Mowital B30H) eingeschlossen wurde, indem auf einen freistehenden Mowitalfilm NPTA aufgetragen wurde, and dieses mit dem anderem Mowitalfilm durch ein Tropfen der Mowital-Lösung verklebt wurde (Abb. 4.48), entspricht auch dem Diffusionskoeffizienten in der gleichen Größenordnung. Es ist also wahrscheinlich, dass die solvatisierten Farbstoffmoleküle durch die Polymerschicht diffundieren können.



**Abb. 4.48.** Fluoreszenzkinetik auf einer Probe aus zwei etwa 10 µm dicken Mowitalfolien, mit NPTA-Schicht zwischen, verklebt mit Mowital-Lösung in THF.

Wenn das Wasser in der Zelle durch gesättigten Wasserdampf ersetzt wurde, blieb der Anstieg der Fluoreszenzintensität aus (Abb. 4.49).



**Abb. 4.49.** Fluoreszenzkinetik auf einer aufgedampften Mg-Probe mit NPTA und etwa 200 nm dicker Mowitalschicht in Wasserdampf (die Zelle mit viel nasser Filterpapier) und später im Wasser.

Das bestätigt, dass der Farbstoff nicht die ersten Wassermoleküle „sieht“, die die Grenzfläche erreichen sondern wirklich die Wasseransammlungen unter der Polymerschicht. Die Geschwindigkeit der Wasserzufuhr aus dem Dampf reicht wahrscheinlich nicht aus, damit die Ansammlungen sich bilden können, und das ganze Wasser wird von der Korrosionsreaktion verbraucht.

#### 4.6.2 Untersuchungen der pH unter der Polymerbeschichtung mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie und Photometrie

Die Korrosion von Magnesium ist ein elektrochemischer Prozess und verläuft durch Bildung einer Korrosionszelle. Die Korrosionszelle besteht aus einer Anode, wo die anodische Reaktion der Metalloxydation abläuft (Gl. 2.6), und einer Kathode, wo die kathodischen Reaktionen ablaufen (Gl. 2.7, 2.8). Die Korrosionszelle bildet sich auf der Oberfläche der Magnesiummaterialien zwischen Stellen mit dem unterschiedlichen elektrochemischen Potential, z.B. zwischen Magnesiummatrix und edleren intermetallischen Phasen oder zwischen Magnesiumwerkstoff und einem Bauteil aus elektrochemisch edlerem Metall. Auf dem polymerbeschichtetem Magnesium kann es zu einer Bildung der Korrosionszelle zwischen Stellen mit intakter und gut haftender Beschichtung und Stellen wo Elektrolyt den Zutritt zu der Metalloberfläche hat [95].

Dabei bildet die Metalloberfläche unter der intakten Beschichtung eine Kathode, auf der wegen kathodischen Reaktionen der pH-Wert ansteigt und die Beschichtung-Substrat Bindungen und Material der Beschichtung chemisch angegriffen werden. Außerdem werden die Kationen des Elektrolyts aus den anodischen Stellen in die kathodischen Bereiche entlang der Grenzfläche transportiert, schwächen die Bindungen der Beschichtung zum Substrat und erhöhen den osmotischen Druck. Diese beiden Faktoren liegen so der genannten kathodischer Delaminierung der Beschichtungen zugrunde.

Um die Rolle diesen Mechanismus in den Magnesium-Polymer Schichtsystemen zu untersuchen, wurden Versuche unternommen die Bildung der lokalen kathodischen Stellen zu detektieren. Zum Detektieren der kathodischer Stellen können die lokal aufgelösten elektrochemischen Methoden wie die Raster-Kelvin-Probe [95] verwendet werden, oder eine Reihe optischer Methoden, die kathodischen Stellen aufgrund des erhöhten pH-Wertes oder reduktiven Bedingungen detektieren können.

In dieser Arbeit wurde dem zweiten Weg nachgegangen, und nach den Substanzen gesucht, die chemisches Detektieren der lokalen Kathoden ermöglichen. Als optische Methode zur Untersuchung der kontrastierten Proben eignet sich am besten, wegen hoher Empfindlichkeit, die Fluoreszenzspektroskopie aber auch eine photometrische Methode für den sichtbaren Wellenlängenbereich, eignet sich gut zu diesem Zwecke.

Unmittelbar auf der Magnesiumhydroxydoberfläche ist pH von 12 zu erwarten und pH-Indikatoren sollen ihren Umschlagbereich über pH12 haben, damit die Bereiche mit erhöhtem pH visualisiert werden können.

Es kommen folgende fluoreszent aktive Substanzen als Indikatoren in Frage: Naphtol-2, 1-Naphtaleneamine. Die Abb. 4.50 zeigt die Fluoreszenzspektren dieser Substanzen in wässrigen Lösungen mit verschiedenen pH.

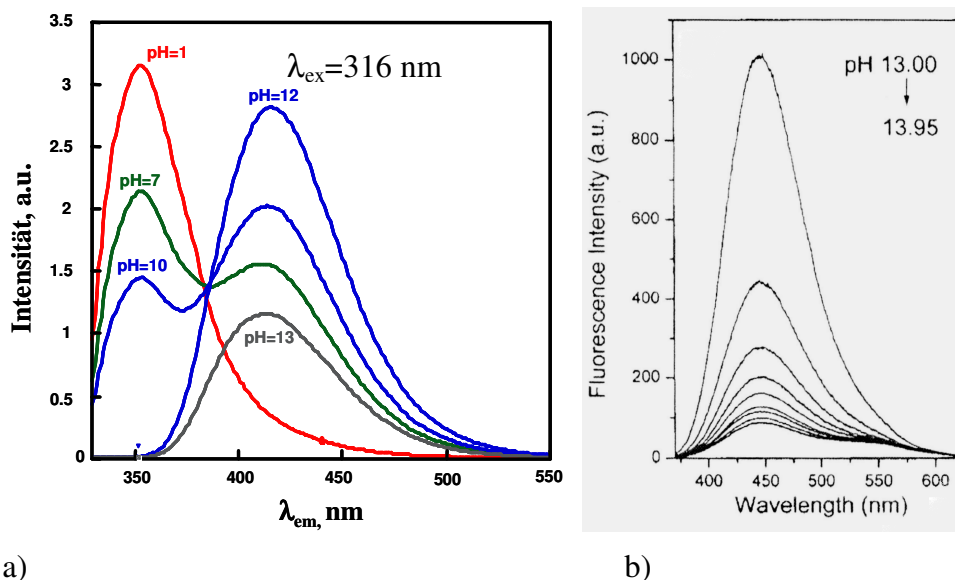


Abb. 4.50. Die Fluoreszenzspektren von 2-Naphtol (a) [167] und 1-Naphtaleneamine  $\lambda_{ex}=320$  nm [168] (b) bei verschiedenen pH

Man sieht, dass mit steigender pH bei den beiden Substanzen eine der Emissionsbanden kleiner wird.

Allerdings ist die Anwendung dieser Indikatoren auf zwei Schwierigkeiten gestoßen: Wenn die Farbstoffe im Polymer der Beschichtung gelöst sind, ändert sich ihre Spektren nicht in Abhängigkeit von pH der umgebenden Lösung (Abb. 4.51), wenn aber die Farbstoffe in einer dünnen Schicht auf die Metalloberfläche aufgebracht werden, lösen sie sich in der Lösung, aus der die Probe mit Polymer beschichtet wird.

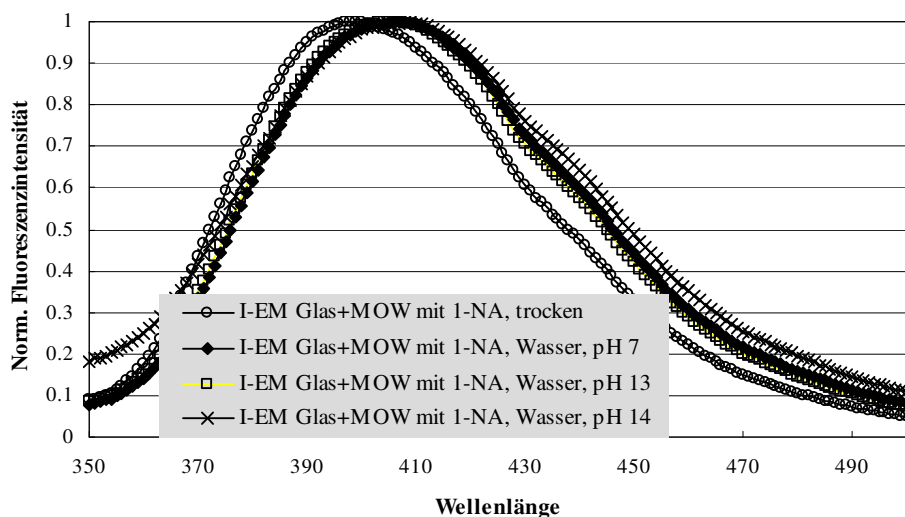


Abb. 4.51. Fluoreszenzspektren von 1-Naphtaleneamin in dünnen Mowitalfilmen auf dem Glassubstrat bei verschiedenen pH der umgebenen Lösungen. Anregungswellenlänge 340nm.

Die Unempfindlichkeit der, im Polymer eingeschlossener, Farbstoffmoleküle zur pH der Lösung ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass die Polymere selbst die



dissoziierbaren Gruppen enthalten (OH-Gruppen im Mowital), deren Dissoziation pH im Polymer beeinflusst, und nicht so hoch steigen lässt.

Als Indikatoren für reduktiven Bedingungen, die auf den kathodischen Stellen unter Polymerbeschichtung herrschen, wurden zwei Fluoreszenzfarbstoffe getestet - Fluorescein, deren reduzierte Form gar keine Fluoreszenz aufweist, und NAD (Nicotineamide Adenine Dinucleotide), deren oxidierte Form dagegen keine Fluoreszenzaktivität hat, und reduzierte Form stark fluoresziert. Die beiden Farbstoffe konnten nicht elektrochemisch auf Magnesium bei pH 13 reduziert werden, was dadurch erklärt werden kann, dass die Farbstoffmoleküle bei hohem pH der Umgebung selbst dissoziieren und nur in Form von Anionen vorkommen, die nicht auf negativ geladener Oberfläche reduziert werden können.

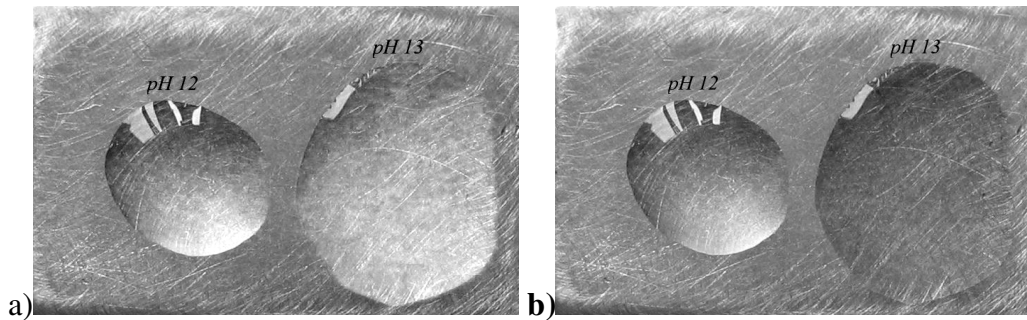
Schließlich wurden zwei pH-Indikatoren, die ihr Adsorptionsverhalten in sichtbarem Bereich der Wellenlängen ändern, auf die Möglichkeit untersucht, damit die kathodischen Stellen zu kontrastieren. Einer der Indikatoren, Thiazol Gelb, ändert seine Farbe von gelb bis rot im Bereich zwischen pH 12 und pH 13, und der andere Indigokarmin, ändert seine Farbe von blau zu gelb in demselben pH - Bereich. Thiazol Gelb hat aber einen entscheidenden Vorteil, er bildet einen wasserunlöslichen Komplex mit Magnesiumionen. Die Löslichkeit des Komplexes in organischen Lösungsmitteln ist auch gering, was erlaubt Thiazol auf die Probenoberfläche aufzutragen und mit dem Polymer beschichten, ohne das Thiazol von der Oberfläche entfernt wird. Nach der Auftragung hat die Probe eine erkennbar gelbe Oberfläche.

Als erstes, sollte es geprüft werden, ob Thiazol-Magnesium Komplex auf der Oberfläche noch seine pH-Empfindlichkeit erhalten hat. Dafür wurden auf eine Probe mit diesem Komplex auf der Oberfläche zwei Tropfen wässriger Lösungen unterschiedlicher pH aufgetropft, eine mit pH 12 und eine mit pH 13. Die Oberfläche unter dem Tropfen mit pH 13 hat sich rot gefärbt, und unter dem pH 12 Tropfen ist die Oberfläche gelb geblieben.

Folgende Prozedur erlaubt den Kontrast zwischen roten und gelben Bereichen in schwarz-weißen Bildern zu überbringen. Mit einer Digitalkamera werden die Farbbilder aufgenommen und in dem graphischen Editorprogramm bearbeitet. Die farbigen Bilder in der Digitalphotographie werden von einer CCD-Matrix aufgenommen, die aus einzelnen lichtsensitiven Elementen besteht. Für die drei Grundfarben Rot, Blau und Grün, aus deren Kombination alle anderen Farben erzeugt werden können, gibt es in der CCD-Matrix drei Sätze solcher Photoelemente. Information von diesen drei Sätzen wird getrennt von einander in drei so genannten Kanälen gespeichert. Das Bildbearbeitungsprogramm (Adobe Photoshop) erlaubt die Information der drei Kanäle getrennt anzuzeigen. In so erhaltenen drei schwarzweißen Bildern bedeutet die Helligkeit der einzelnen Bildpunkte die Helligkeit des Punktes in der bestimmten Farbe (Rot, Blau und Grün).

Bei hohem pH adsorbiert Thiazol in dem grünen Bereich des Spektrums, was man am besten in dem Bild vom grünen Kanal an Helligkeit erkennen kann. Die Bereiche mit hohem pH, wo Thiazol im Farbbild rot ist, werden in der Information des grünen Kanals dunkel und Bereiche mit pH kleiner als 12.5 hell. Die Abb. 4.52 zeigt die Bilder vom roten und grünen Kanal des Farbbildes. Der Vergleich dieser Bilder zeigt,

dass die Helligkeitsunterschiede im grünen Kanal nicht durch unterschiedliche Ausleuchtung der beiden Tropfen zu erklären sind. Wenn die Unterschiede in Helligkeit der beiden Tropfen nur an der Belichtung liegen würden, wäre der Tropfen mit pH 13 auch im Bild des roten Kanals dunkler. Da der Tropfen im Bild des roten Kanals heller und im Bild des grünen Kanals dunkler erscheint, kann man sicher sein, dass der Helligkeitsunterschied im Bild des grünen Kanals wirklich durch unterschiedliche Farbe der beiden Tropfen hervorgerufen wird, die man mit dem bloßen Auge und im Farbbild eindeutig erkennt.



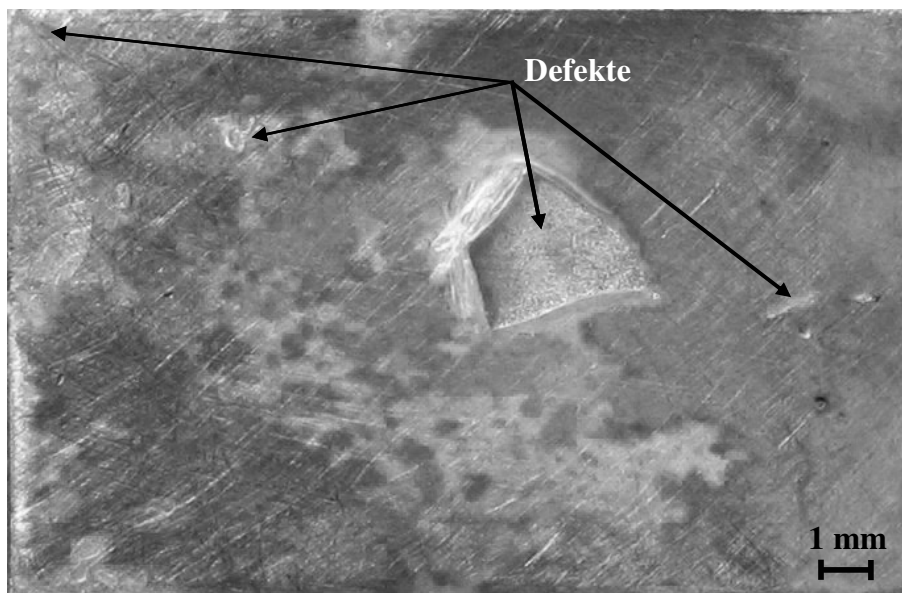
**Abb. 4.52. Die Magnesium-Probe mit Thiazol Gelb –Magnesium Komplex auf der Oberfläche und zwei Tropfen wässriger Lösungen mit unterschiedlichen pH: a) die Information des roten Kanals des Bildes; b) die Information des grünen Kanals des Bildes.**

Also kann der, auf der Oberfläche immobilisierter, Thiazol Gelb – Magnesiumionen Komplex zur Visualisierung der kathodischen Bereiche unter dem Polymer verwendet werden, wenn pH in diesen Bereichen den Wert von pH12 übersteigt.

Die Abb. 4.53 zeigt das Photo einer Magnesiumprobe (2x1cm) mit aufgetragenem Thiazol-Magnesium Komplex auf der Oberfläche, tauchlackiert mit einer etwa 5 µm dicker Mowital-Schicht, die beschädigt wurde. Nach 24 Stunden in 1% Magnesiumacetat-Lösung konnte man auf der der Probe deutlich gelbe und rote Bereiche sehen. Das Bild von dem grünen Kanal einer Farbaufnahme ist in Abb. 4.53 zu sehen. Man erkennt, dass die Defekte hell in dem Bild des grünen Kanals, also gelb im Farbbild sind, und die Bereiche der unbeschädigten Polymerschicht – meist dunkel in dem Bild des grünen Kanals, also rot im Farbbild sind.

Man sieht allerdings auch helle Bereiche unter der unbeschädigten Polymerschicht. Diese hellen Bereiche haben immer eine Verbindung zu den Defekten in der Mitte der Probe oder an Probenränder, daher lässt es sich vermuten, dass die Polymerbeschichtung ausgehend von diesen Defekten unterwandert wurde.

Dieses Experiment bestätigt, dass auf Magnesium unter der beschädigten Polymerbeschichtung während der Korrosion sich die lokalen anodischen und kathodischen Bereiche bilden, und es zu pH Anstieg auf den kathodischen Bereichen bis zu pH Wert über pH13 führt. Da das Magnesium bei diesen hohen pH stabil ist, sollte das Versagen des Polymer-Metall Schichtsystems durch Delaminierung der Beschichtung und Verbreitung der anodischen Bereiche erfolgen. Also Mechanismus der kathodischen Delaminierung ist wahrscheinlich der Hauptmechanismus des Versagens von defekten Beschichtungen auf Magnesium.



**Abb. 4.53. Die Magnesiumprobe mit Thiazol Gelb-Magnesium Komplex beschichtet mit Mowital, nach 24 Stunden in MgAc-Lösung.**

Auf den Proben, wo Probenränder durch zusätzliches Eintauchen in die Polymerlösung defektfrei beschichtet wurden und keine Defekte in der Beschichtung absichtlich gemacht wurden, konnte man nach 24 Stunden in 1% MgAc-Lösung keine roten Bereiche erkennen, obwohl die Probenoberfläche sichtbar weniger glänzte, als vor der Korrosion. Die Korrosion unter unbeschädigter Beschichtung verläuft anscheinend uniform und die kathodischen und anodischen Stellen sind so klein, dass sie nicht durch diese Methode detektierbar sind.

#### **4.7 Vergleich der Ergebnisse, Diskussion der Versagensmechanismen in Magnesium/Polymer-Verbund und Ausblick**

Die gravimetrischen Untersuchungen der Korrosionsprozesse in Schichtsystemen haben gezeigt, dass in dem schnellen Einlaufstadium des Prozesses mehr Wasser in das System rein kommt, als es mit reiner Wasseraufnahme des Polymers erklärt werden kann. Die Geschwindigkeit der weiteren Massenzunahme lässt vermuten, dass im System in den ersten Minuten eine bessere Wasserbarriere entsteht, als nur die Polymerschicht. Die Magnesiumhydroxid-Schicht, die unter Bedingungen der begrenzten Wasser-Verfügbarkeit in den ersten Minuten auf der Oberfläche wächst stellt anscheinend eine bessere Wasserbarriere dar, als die grobkristalline, wasserhaltige und zerklüftete Hydroxidschicht, die auf dem Magnesium in direktem Kontakt mit Wasser wächst.

Die in akustischer Modellierung ermittelte Schernachgiebigkeit des Systems steigt im Einlaufstadium auch wesentlich höher, als es von dem Erweichen der Polymerschicht durch Wasseraufnahme erwartet wird. Die zu der Wasseraufnahme des Polymers zusätzliche Masse existiert also im System nicht in Form der trockenen Korrosionsprodukte, deren Schernachgiebigkeit wesentlich kleiner ist. Die Kombination der Quarzmikrowaagen-Messung mit der Rasterkraftmikroskopie hat gezeigt, dass diese zusätzliche Masse sich wahrscheinlich unter den Aufwölbungen in der Polymerschicht befindet, die in den ersten Minuten im Kontakt mit Wasser auf der Oberfläche entstehen. Die Massenbilanz der QMW-Messung spricht dafür, dass es sich unter diesen Aufwölbungen das Wasser befindet. Die Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Schichtsystemen haben die Anwesenheit des Wassers unter der Beschichtung in Mengen, die für Solvatisierung des Farbstoffes ausreichen, bestätigt. Also nach dem sich eine Magnesiumhydroxid-Schicht gebildet hat, die weniger Wasser durchlässt, als die Polymerbeschichtung, fangen sich unter der Polymerbeschichtung die Wasseransammlungen zu bilden. Dabei können sich die Wasseransammlungen nur da bilden, wo die Delaminierung der Beschichtung wegen unzureichender Nasshaftung stattfindet. Die Tatsache, dass in Quarzmikrowaagen-Messungen das Schichtsystem auch nach der Ausbildung der Wasseransammlungen gut modellierbar blieb, weist darauf hin, dass die Kraftübertragung vom schwingenden Quarz auf die Polymerschicht ausreichend war und keine großflächige Delaminierung stattfand. Das ist konsistent mit dem Bild von Wasseransammlungen, umgeben mit Bereichen mit guter Haftung. Die gut haftenden Ränder der Wasseransammlung sind in der Lage, genug Kraft auf die delaminierte Bereiche zu übertragen, und Wasser in Ansammlung schwingt wie in einem „Käfig“ mit. Weiter im Korrosionsverlauf findet aber eine großflächige Delaminierung der Beschichtung statt, die als Massenabnahme in den gravimetrischen Untersuchungen detektiert wird aber nicht quantitativ auswertbar ist.

Die rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Metalloberfläche nach der Korrosion unter der Polymerschicht zeigen, dass der Korrosionsprozess vorwiegend in diesen Wasseransammlungen stattfindet, und dass die sich dabei bildende Korrosionsprodukte die Magnesiumhydroxid-Schicht, die sich in den ersten Minuten der Korrosion bei der geringen Verfügbarkeit des Wassers auf der Metalloberfläche bildet, aufbrechen und auf dem Boden der Wasseransammlungen wachsen, ohne den Kontakt zu der Polymerschicht zu haben. Die Messungen der Spannungen im

Schichtsystem mittels Quarzmikrowaage haben ergeben, dass dieses Wachstum nicht zur Änderung der Spannungen führt. Im Falle wenn die Oberfläche des Metalls mit speziell erzeugter Magnesiumhydroxid-Konversionsschicht bedeckt ist, wird diese auch von den darunter entstehenden Korrosionsprodukten aufgebrochen.

Der osmotische Druck, der wegen Konzentrationsdifferenz von Magnesiumhydroxid und anderen löslichen Substanzen entsteht und wahrscheinlich die Bildung der Wasseransammlungen in den ersten Minuten hervorruft, führt allerdings nicht zur kompletten Delaminierung der Schicht. Die Haftung auf den nicht delaminierten Bereichen hält wahrscheinlich dem Druck stand und das Wachstum der Wasseransammlungen in den späteren Stunden des Prozesses ist wahrscheinlich durch Bildung des Magnesiumhydroxides in den Wasseransammlungen zu erklären, das ein höheres molares Volumen hat, als das Magnesium oder sein Oxid.

Auf den Bereichen, wo Polymer während des Einlaufstadiums die Haftung an der Metalloberfläche erhält, bildet die Kombination aus dem in den ersten Minuten entstandenen Magnesiumhydroxid und dem Polymer eine gute Wasserbarriere und die Korrosion verläuft da wesentlich langsamer als unter der Wasseransammlungen. Der Wassertransport zum Metall ist an diesen Stellen langsam, da das Konzentrationsgefälle an der Magnesiumhydroxid-Schicht kleiner ist, als im Falle des direkten Kontaktes von Hydroxidschicht mit Wasseransammlung. Die nahezu stationäre Massenzunahme, die nach dem Einlaufstadium einige Stunden dauert kommt wahrscheinlich dadurch zustande, dass es sich Prozesse in den Wasseransammlungen durch Bildung der Magnesiumhydroxid-Schicht auf dem Boden verlangsamen aber die Fläche der Wasseransammlungen langsam wächst. Ein Unterschied in der Geschwindigkeit der Prozesse unter der dünnen Mowital-Schicht in der Abb. 4.18 und der dickeren Mowital-Schicht in der Abb. 4.20 liegt wahrscheinlich daran, dass die viskosere Lösung des Mowitals im Isopropanol die Oberfläche schlechter benetzt hat, und die effektive Kontaktfläche zwischen der Polymerschicht und dem Metall kleiner war und die Beschichtung leichter delaminierte. Die Dicke der Schicht kann auch einen Einfluss auf die Delaminierungsprozesse haben, indem bei dünneren Schichten die andere Verteilung der Spannungen im Schichtsystem die Delaminierung verlangsamt.

Das Versagen der unbeschädigten Polymerbeschichtung verläuft also durch die Bildung der Wasseransammlungen unter dem Polymer und durch das Wachstum der Ansammlungen wegen des Druckes, den die Bildung der Korrosionsprodukte hervorruft. Dieses Wachstum endet in der vollständigen Delaminierung der Beschichtung. Somit spielt die Nasshaftung der Beschichtung eine entscheidende Rolle in dem ganzen Korrosionsprozess, da bei guter Haftung sich im Einlaufstadium des Prozesses weniger Wasseransammlungen bilden, und die Geschwindigkeit der Prozesse in den ersten Stunden der Korrosion von der Fläche der im Einlaufstadium entstandenen Wasseransammlungen bestimmt wird.

Die Untersuchungen der lokalen pH-Situation unter dem Polymer mittels eines pH-sensitiven Indikators haben ergeben, dass während der Korrosion unter einer beschädigten Beschichtung auf der Metalloberfläche lokale kathodische und anodische Bereiche entstehen, und der pH-Wert in den kathodischen Bereichen über pH13 steigt. Die dermaßen hohe pH-Werte liegen für praktisch alle Polymerbeschichtungen an der Grenze der Belastbarkeit. Damit ist die kathodische Delaminierung ein sehr

wahrscheinlicher Mechanismus des Versagens im Falle der beschädigten Beschichtung.

Eine Trennung von kathodischen und anodischen Bereichen unter unbeschädigter Beschichtung konnte mit den hier eingesetzten Methoden nicht nachgewiesen werden. Da aber das Potential der Metalloberfläche unter den nachgewiesenen Wasseransammlungen niedriger, als im Bereich der guten Haftung sein sollte, kann die Existenz der lokalen Anoden unter diesen Wasseransammlungen nicht ausgeschlossen werden, widerspricht aber auch nicht dem gestamnten Bild der Korrosion unter unbeschädigter Beschichtung. Wenn solche mikroskopische Trennung existiert, dann wirken die Bereiche unter Wasseransammlungen als Opferanoden und schützen damit die Bereiche der guten Haftung vor Korrosion. Diese Bereiche bilden lokale kathodische Stellen, die zusätzlich durch Erhöhung des pH-Wertes wegen ablaufender kathodischen Teilreaktionen geschützt sind, da das Magnesium bei hohem pH stabil ist. Allerdings ist die Löslichkeit des Magnesiumhydroxides und damit auch Leitfähigkeit der Grenzfläche zwischen der Beschichtung und dem Metall gering. Damit sollte die kathodische Delaminierung der Beschichtung die infolge der pH-Erhöhung und verstärkten Kationentransportes aus den anodischen Bereichen passiert, im Falle der unbeschädigten Beschichtung eine untergeordnete Rolle spielen. Dies wird auch durch die Anwesenheit der nicht delaminierten Bereiche nach mehreren Stunden der Korrosion bestätigt.

Obwohl es gezeigt werden konnte, dass die langkettigen monofunktionalen Alkyl-Phosphonsäuren sich auf der Magnesiumhydroxid-Oberfläche adsorbieren und eine Schutzfunktion besitzen, haben die bifunktionellen Phosphonsäuren keinen positiven Effekt auf die Nasshaftung und damit auch auf die Beständigkeit des gestamnten Verbundes. Die nachgewiesene Wasserunbeständigkeit der Bindung von Phosphonsäuregruppe auf dem Magnesiumhydroxid führte im gravimetrischen Experiment mit der Epoxid-Beschichtung, dazu dass es sich mehr Wasseransammlungen gebildet haben und damit auch integraler Transport des Wassers durch die Beschichtung in späterem Verlauf der Korrosion schneller war, als im Falle der direkt auf die Magnesiumhydroxid-Konversionsschicht aufgetragener Beschichtung. Die Anwendung der starken Phosphonsäuregruppen als Kopfgruppen für die molekularen Haftvermittler erfordert eine andere chemische Zusammensetzung der Konversionsschicht auf Magnesium, möglicherweise aus Mischoxyden von Magnesium und Aluminium. Die Acidität der Hydroxamsäuregruppe reicht nicht aus, um die spontane Adsorption der bifunktionellen Hydroxamsäuren zu bewirken. Da es aber zu erwarten ist, dass die monovalente Hydroxamsäuregruppe nicht das Magnesiumion aus dem Kristallgitter des Hydroxides herauslösen wird, soll nach eine Möglichkeit gesucht werden, die bifunktionellen Hydroxamsäuren auf die Oberfläche aufzubringen. Möglicherweise könnte die elektrochemisch kontrollierte Adsorption eine Lösung bieten.

Der Vergleich der Nasshaftung und die gravimetrische Korrosionsversuche auf drei unterschiedlichen Polymeren (Mowital, Polyurhetanlack und Epoxidlack) haben ergeben, dass die Epoxidbeschichtung die beste Kombination der niedrigen Wasserpermeabilität mit der guten Adhäsion besitzt, und für Beschichtung der Magnesiumwerkstoffe am besten geeignet ist.

## 5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Prozesse und Versagensmechanismen in den Magnesium/Polymer-Schichtsystemen zu untersuchen und Optimierungsparameter zum Aufbau der beständigen und effektiven Schichtverbunde zu finden. Als einer der wichtigen Optimierungswege sollte das Konzept von molekularen haftvermittelnden Schichten an Magnesium/Polymer Schichtsystemen angewendet und mit handelsüblichen Polymeren getestet werden. Zur Realisierung dieses Konzeptes sollten die organischen Moleküle sowohl mit den von einem Patent [8] abgedeckten Phosphonsäurekopfguppen, als auch mit den neuen Kopfguppen synthetisiert werden, die durch ihre zweite Funktionsgruppe eine kovalente Anbindung der Polymere an die Magnesiummaterialien gewährleisten können. Als Basis für Haftvermittlerschicht sollte die bei hohem pH-Wert erzeugte Magnesiumhydroxidschicht angewendet werden, die eine schützende Wirkung aufweist [9].

Für die Untersuchung der Prozesse, die bei der Herstellung und beim Versagen des Schichtsystems ablaufen, wurden komplexe industrielle Beschichtungssysteme auf das Wesentliche reduziert und mit sensitiven Methoden untersucht, die den Zugang zu der Information über die Prozesse geben, die in den Grenzflächen auf mikroskopischen Skala stattfinden. Die mittels oberflächensensitiven Methoden wie RAS-FTIR, Rasterkraftmikroskopie und Fluoreszenzspektroskopie gewonnenen Informationen wurden durch die Anwendung solcher integralen Methoden wie Adhäsionsversuchen und Gravimetrie erweitert, die den Bezug auf makroskopische Eigenschaften des Systems geben. Der Auswahl der funktionellen Gruppen der Haftvermittler für das ausgeprägt basische Magnesiumhydroxid wurde das Säure-Base-Konzept zugrunde gelegt.

Es wurden zwei neue Kopfguppen gefunden (Hydroxamsäuregruppe und Hydroxybisphosphonsäuregruppe), die als Kopfguppen für die Haftvermittlermoleküle eingesetzt werden können. Es wurde gezeigt, dass sich die langkettigen monofunktionellen Moleküle mit diesen Gruppen auf dem Magnesiumhydroxid adsorbieren und eine dichte, hydrophobisierende Schicht bilden können. Allerdings konnten keine effektiven Schichten mit bifunktionellen Hydroxamsäuren erzeugt werden. Die bifunktionellen Haftvermittler mit Phosphonsäuregruppe, Phosphorsäureestergruppe und Hydroxybisphosphonsäuregruppe adsorbieren sich auf dem Magnesiumhydroxid, allerdings bilden dabei ungeordnete Schichten. Das Hauptproblem dieser Schichten ist aber die Wasserunbeständigkeit der Anbindung am Magnesiumhydroxid, die mittels RAS-FTIR gezeigt werden konnte. Ein Grund dafür ist wahrscheinlich eine zu große Reaktivität dieser Gruppen, die dazu führt, dass das Magnesium-Ion aus dem Kristallgitter des Hydroxides gelöst wird, und mit den Haftvermittlermolekülen vom Wasser von der Oberfläche entfernt werden kann.

Es wurde gezeigt, dass die Quarzmikrowaagenmethode nicht nur die gravimetrische Information geben kann, sondern auch die Information über die mechanischen Spannungen im System. Durch die Anwendung des Impedanzanalyse-Modus mit akustischer Modellierung gibt diese Methode den Zugang zu den zusätzlichen Informationen über die viskoelastischen Eigenschaften des Systems. Auch wichtige Informationen über die Rauigkeit und deren Änderung in den Prozessen in

Schichtsystemen sind im Prinzip zugänglich, allerdings sollten noch weitere Untersuchungen des Rauigkeitseinflusses auf die Quarzmikrowaagen-Antwort durchgeführt werden.

Die Mechanismen des Versagens in den Schichtsystemen wurden untersucht und beschrieben. Es wurde gezeigt, dass unter der unbeschädigten Polymerbeschichtung in frühen Stadien der Korrosion geschlossene Bereiche entstehen, an den das Polymer den Kontakt zu der Oberfläche verliert und sich die Wasseransammlungen bilden. Die Korrosion verläuft in diesen Wasseransammlungen schneller als in den Bereichen mit einer guten Haftung und der Druck der entstehenden Korrosionsprodukte führt zum Wachstum der Fläche der Wasseransammlungen. Auch die schützende Konversionsrandschicht aus bei hohem pH-Wert erzeugtem Magnesiumhydroxid wird in diesen Wasseransammlungen von den darunter wachsenden Korrosionsprodukten aufgebrochen und bietet keinen dauerhaften Schutz. Die Nasshaftung der Beschichtung auf der Metalloberfläche kontrolliert die Fläche der Wasseransammlungen, die sich im Einlaufstadium bilden, und ist damit ein kritischer Parameter, der sowohl die Standzeit des gesamten Beschichtungssystems, als auch die Festigkeit des Klebeverbundes bestimmt. Durch diese Wasserunbeständigkeit der Anbindung der Haftvermittlermoleküle auf dem Magnesiumhydroxid ist zu erklären, dass die Haftvermittlerschicht keine Verbesserung der Nasshaftung der Polymerbeschichtungen und damit keine bessere Korrosionsbeständigkeit des Magnesiums bewirkt haben.

In den Untersuchung des lokalen pH Wertes mittels eines pH-Indikators wurde gezeigt, dass, trotz der untergeordneten Rolle der Sauerstoffreduktionsreaktion im Falle des Magnesiums, unter der beschädigten Polymerbeschichtung auf Magnesium sich eine Korrosionszelle zwischen dem Defekt und den Bereichen guter Haftung bildet. Dabei steigt der pH-Wert in den Bereichen guter Haftung wegen der dort ablaufenden kathodischen Reaktion über den Wert von pH13. Damit ist die kathodische Delaminierung ein sehr wahrscheinlicher Mechanismus des Versagens von beschädigten Polymerbeschichtungen auf Magnesiumlegierungen.

Die Realisierung des Haftvermittlerkonzeptes kann viel zur Verbesserung der Nasshaftung der Polymere auf Magnesiummaterialien beitragen. Sie ist aber nur dann möglich, wenn die Wasserbeständigkeit der Anbindung von der Haftvermittlerschicht gewährleistet wird. Eine der möglichen Lösungen ist die Anwendung von einer anderen Basis für Haftvermittlerschichten, zum Beispiel eine Konversionsschicht aus Mischoxyden von Aluminium, Magnesium und seltenen Erden, deren andere Kristallstruktur und niedrigere Reaktionsfähigkeit die Anwendung der Phosphonsäuregruppe ermöglichen. Eine weitere Möglichkeit wäre, den Weg zu finden, die bifunktionellen Hydroxamsäuren auf Magnesiumhydroxid aufzutragen, deren schwächere Säuregruppe zwar keine spontane Chemisorption bewirken kann, aber dafür auch das Magnesium-Ion wahrscheinlich nicht aus dem Kristallgitter des Hydroxides herauslöst und eine wasserbeständige Anbindung gewährleisten könnte.



## 6 Literaturverzeichnis

1. Ghali E.: Corrosion and Protection of Magnesium Alloys, *Mat. Sci. Forum*, 350-351 (2000) S. 261-272.
2. Gray J.E., Luan B.: Protective coatings on magnesium and its Alloys – a critical review, *Journal of alloys and compounds*, 336 (2002) S. 88-113
3. Van Ooij W.J., Child T.: Protecting metals with silane coupling agents, *Chemtech*, 28 (2) (1998) S. 26-35.
4. Stratmann M.: Structure and stability of steel surfaces chemically-modified for the improvement of adhesion, *Stahl und Eisen*, 113 (1993) S. 101-107.
5. Stratmann M., Fürbeth W., Grundmeier G., Lösch R., Reinartz C.R.: Corrosion Inhibition by Adsorbed Organic Monolayers, in: *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, (Eds. Marcus P., Oudar J.) M. Dekker; N.Y. (1995) S. 373-419.
6. Mäge I., Jähne E., Adler H.-J.: Ultradünne Schichten durch Self-Assembling, *Makromolekulares Kolloquium Freiburg* (1997).
7. Mäge I., Jähne E., Bram Ch., Jung Ch., Stratmann M., Adler H. P.: Ultrathin Organic Layers for Corrosion Protection, *Macromol. Symp.*, 126 (1997) S. 7-24.
8. Sebralla L., Adler H.J, Bram C., Rudolph J., Feser R., Mäge I., Stratmann M., Jung C., Jähne E.: Method of treating metallic surfaces, CA2275729 (1998).
9. Koppers M.: Grenzflächenreaktionen zur molekularen Haftvermittlung und zum Korrosionsschutz in Schichtverbunden mit Magnesiumbasislegierungen, Dissertation, TU Clausthal (1999).
10. Godard H.P., Jepson W.B., Bothwell M.R., Kane R.L.: *The Corrosion of Light Metals*, John Wiley & Sons New York (1979) S. 262.
11. Yao H.B., Li Y., Wee A.T.S.: An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg, *Applied Surface Science* 158 (2000), S. 112–119.
12. Pilling N.B. und Bedworth R.E.: The Oxidation of Metals at high Temperatures, *J. Inst. Met* 29 (1923), S. 529-591.
13. Tomashov, N.D.: *Theory of Corrosion and Protection of Metals (The Science of Corrosion)*, Translated and edited by Tyrrell B. H. , Geld I., Preiser H. S., New York (1965).
14. Schottky, W.: *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 63 (1959), S. 784-788. Diskussionsbeitrag zu: C. Wagner: Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 63 (1959) S. 772-782.
15. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Band Magnesium [B] 8. Auflage*, Verlag Chemie Weinheim und Berlin (1939) S. 65.
16. Olsen A.L.: Korrosionseigenschaften von neuen Magnesiumlegierungen; *Metall* 46 (1992) Nr. 6, S. 570-574.
17. West A. R: *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley & Sons Chichester, (1992).
18. Thiel P.A., Madey T.E.: The interaction of water with solid-surfaces - fundamental-aspects, *Surf. Sci. Rep.*, 7 (1987), S. 211-385.
19. Splinter S.J., McIntyre N.S., Lennard W.N., Griffiths K., Palumbo G.: An AES and XPS study of the initial oxidation of polycrystalline magnesium with water-vapor at room-temperature, *Surf. Sci.*, 292 (1993), S. 130-144.

20. Peng X.D., Barteau M.A.: Characterization of oxide layers on Mg(0001) and comparison of H<sub>2</sub>O adsorption on surface and bulk oxides, *Surf. Sci.*, 233 (1990), S. 283-292.
21. Lu Q.: Mechanism in Reaction of Metals with Oxygen Water Gas Mixtures Studied In Situ with Oxygen Labeled Water, PhD thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm (1994).
22. Weast R. C.: CRC Handbook of Chemistry and Physics 67<sup>th</sup> Ed. CRC Press, Inc., S. 1986-1987.
23. Uhlig H.H., Winston R.: Corrosion and Corrosion Control, Wiley, New York, (1985).
24. Baril G., Pebere N.: The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulfate solutions, *Corr. Sci.*, 43(3) (2001) S. 471-484.
25. Song G., Atrens A., Stjohn D., Nairn J., Li Y.: The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl, *Corrosion science*, 39 (5) (1997) S. 855-875.
26. Makar G.L., Krüger J.: Corrosion of Magnesium, *International Materials Reviews* 38(3) (1993) S. 138-153.
27. Nazarov A.P., Lisovskii A.P. und Mikheilovskii Y.N.: Formation of MgH<sub>2</sub> on electrochemical dissolution of Magnesium in aqueous electrolytes, *Zashchita Metallov (Protection of Metals)* 25(5) (1989) S. 606-610.
28. Brun C.H., Pagetti J., Talbot J.: étude de la corrosion du magnésium en solution aqueuse de chlorure de sodium à 3% en poids à la température ambiante, *Mem. Sci. Rev. Metall.* 73 (1976), S. 659-668.
29. Hollemann A.F., Wiberg E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin (1985).
30. Seidell A., Linke W.: *Solubilities of Inorganic and organic Compounds*, Volume II 4th Ed. (1960) S. 518.
31. Pourbaix, M.: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2. Engl. Ausgabe, NACE, Houston USA (1974).
32. Levitina. E.I.: Behavior of Magnesium in Alkaline Solutions, *The Journal of General Chemistry of the USSR (Zhur. Obschei. Khim.)* 24 (1954); S. 215-217.
33. Staesche M.: Versuche zur Erzeugung einer dickeren anorganischen Oberflächenschutzschicht auf Magnesium, *Metalloberfl.* 1 (1947) S. 92.
34. Beyer H., Walter W.: *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, (1984).
35. Chawla S.L., Gupta R.K.: *Materials Selection for Corrosion Control: Magnesium and its Alloys*, Ohio (USA): ASM International (1993) ISBN 0-87170-479-9.
36. Nordlien J.H., Nisancioglu K.: Chemical Composition of Naturally Formed Oxide on MgAl Alloys: European Symposium on Modification of passive Films. Paris, 15.-17.2.1993, Institute of Materials, London 1994, ISBN 0-901716-52-9, S. 41-45.
37. Froats A., Aune T.K., Hawke D., Unsworth W., Hillis J.: Corrosion of Magnesium and Magnesium Alloys: ASM Metals Handbook Volume 13. USA (1987) S. 740-754, ISBN 0-87170-007-7.
38. Kaesche H.: *Die Korrosion der Metalle*, 2. Auflage Springer Verlag Berlin (1979) S. 31.

39. Hanawalt J.D., Nelson C.E., Peloubet J.A.: Corrosion Studies of Magnesium and its Alloys, Trans. AIME 147 (1942) S. 273-299.
40. Closset, B., Dimayuga F.: Effect of Alloy Purity and Surface Treatment on Corrosion of AZ91 Castings, Magnesium Alloys and their Applications, DGM Informationsgesellschaft (1992) S. 143-150.
41. Song G.L., Atrens A., Dargusch M.: Influence of microstructure on the corrosion of the cast AZ91D, Corrosion Science, 41 (1999) S. 249-273.
42. Lunder O., Lein J.E., Aune T.K., Nisancioglu K.: The role of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> Phase in the corrosion of Magnesium Alloy AZ91, Corrosion, 45 (1989) S. 741-748.
43. Lunder O., Nisancioglu K., Aune T.K.: Corrosion of cast Magnesium-Aluminium Alloys: Science and Engineering of Light metals Conference RASELM91, Edited by Hirano K., Oikawa H., Ikeda K., The Japan Institute of Light Metals, Tokyo, Oct. 1991, S. 157-162.
44. Kaese V., Niemeyer M., Phan-tan Tai, Röttger J.: Korrosionsschützendes Legieren von Magnesiumwerkstoffen – Dynamische Alkalisierung der Grenzschicht. Werkstoffe und Korrosion, 50 (1999) S. 191-198.
45. Haferkamp H., Boehm R., Holzkamp U., Jaschik C., Kaese V., Niemeyer M.: Alloy development, processing and applications in magnesium lithium alloys, Mater. Trans. 42 (7) (2001) S. 1160-1166.
46. Wei Z.L., Huang L., Zhu J.J., Ding C.H., Huang Y.W.: Effects of rare-earth elements addition on the corrosion resistance of magnesium-aluminium alloys, Rare metal materials and engineering, 30 (2001) Suppl. S. 147-150.
47. Nordlien J.H., Nisancioglu K., Ono S., Masuko N.: Morphologie and Structure of Oxide Films Formed on Magnesium by exposure to Air and Water, J. Electrochem. Soc., 142(10) (1995) S. 3320-3322.
48. Nordlien J.H., Nisancioglu K., Ono S., Masuko N.: A TEM Investigation of naturally formed Oxide Films on pure Magnesium, Corrosion science 39(8) (1997) S. 1397-1414.
49. Nordlien J.H., Nisancioglu K., Ono S., Masuko N.: Morphologie and Structure of Water-Formed Oxides on Ternary MgAl Alloys, J. Electrochem. Soc., 144(2) (1997) S. 461-466.
50. Vermilyea D.A., Kirk C.F.: Studies of Inhibition of Magnesium, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) S. 1487-1492.
51. Jander G., Blasius E.: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 12. Auflage, S. Hirzel, Stuttgart (1988).
52. Goodenough R.D., Stenger V.A.: Magnesium, Calcium Strontium, Barium and Radium; Comprehensive inorganic Chemistry 3 (1973) S. 591-664.
53. Brossard R.L., Piron D.L.: Le comportement électrochimique du magnésium en milieux légèrement alcalins, Can. J. Chem., 58 (1980) S. 30-38.
54. De Wit J.H.W.: Inorganic and Organic Coatings in: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, (Eds. P. Marcus, J. Oudar) M. Dekker; N.Y., (1995).
55. Sella C., Lecoeur J., Sampeur Y., Catania P.: Corrosion-resistance of amorphous hydrogenated SiC and diamond-like coatings deposited by RF-plasma-enhanced chemical-vapor-deposition, Surf. Coat. Technol. 60 (1-3) (1993) S. 577-583.

56. Tsubakino H., Yamamoto A., Watanabe A., Fukumoto S.: Fabrication of pure Magnesium films on magnesium alloys by vapor deposition technique, in: International Congress Magnesium Alloys and their Applications, 2000, S. 514.
57. Arlt K.: Cathodic Deposition of Paint, *Electrochimica Acta* 39(8/9) (1994) S. 1189-1193.
58. Ono S., Osaka T., Asami K., Masuko N.: Oxide Films formed on Magnesium and Magnesium Alloys by Anodising and Chemical Conversion Coating. *Corr. Rew.* 16 (1998) S. 175-190.
59. Ruf J.: *Organischer Metallschutz, Entwicklung und Anwendung von Beschichtungstoffen*. Hannover: Vincentz Verlag (1993), ISBN 3.87870-320-1.
60. Rausch W.: *Die Phosphatierung von Metallen*, 2. Auflage, Eugen G. Leuze Verlag, Saalgau/Württ. (1988).
61. Hawke D., Albright D.L.: Phosphate-Permanganate Conversion coating for Magnesium. *Metal Finishing*, 93(10) (1995) S. 34-28.
62. Chong K.Z., Shih T.S.: Conversion-coating treatment for magnesium alloys by permanganate-phosphate solution, *Materials chemistry and physics*, 80 (2003) S. 191-200.
63. Umehara H., Takaya M., Kojima Y.: An Investigation of the Structure and Corrosion Resistance of Permanganate Conversion Coatings on AZ91D, Magnesium Alloy. *Mat. Trans.* 42(8) (2001) S. 1691-1699.
64. Umehara H., Takaya M., Terauchi S.: Chrome-free surface treatments for magnesium alloy, *Surface&Coatings Technology*, 169 (2003) S. 666-669.
65. Rudd A.L., Breslin C.B., Mansfeld F.: The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium. *Corr. Sci.* 42(2) (2000) S. 275-288.
66. Gonzalez-Nunez M.A., Skeldon P., Thompson G.E., Karimzadeh H.: Kinetics of the development of nonchromate conversion coating for magnesium alloys and magnesium-based metal matrix composite, *Corrosion*, 55(12) (1999) S. 1136-1143.
67. Kim S.J., Zhou Y., Ichino R., Okido M., Tanikawa S.: Characterization of the chemical conversion films that form on Mg-Al alloy in colloidal silica solution, *Metals and materials international*, 9(2) (2003) S. 207-213.
68. Staesche M.: Über die chemische Erzeugung einer dickeren Magnesiumfluorid-Schutzschicht auf Magnesium-Legierungen, *Arch. Metallk.*, 2 (1948) S. 99-102.
69. Vermilyea D.A.: The Dissolution of MgO and Mg(OH)<sub>2</sub> in Aqueous Solutions, *Electrochem. Soc.*, 116(9) (1969) S. 1179-1183.
70. Guerci G., Mus C., Steward K.: Surface treatments for large automotive magnesium components, in: International congress Magnesium Alloys and their Applications, 2000.
71. AHC Oberflächentechnik, Technical Bulletin, Magoxid-Coat/Kepla-Coat (2001).
72. Kurze P., Banerjee D., Kletze H.J.: Method of producing oxide ceramic layers on barrier-layer forming metals and articles produced by the method, Patent US5385662 (1995).
73. Kurze P.: Ceramic coatings on light metals by plasmachemical treatment. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 29(2) (1998) S. 85-89.

74. Bartak D.E., Lemieux B.E., Woolsey E.R.: Two Step chemical/electrochemical process for coating magnesium alloys, Patent US5240589 (1993).
75. Bartak D.E., Lemieux B.E., Woolsey E.R.: Two step electrochemical process for coating magnesium alloys, Patent US5264113 (1993).
76. Hawkins J.H.: Global view magnesium: yesterday, today, tomorrow in: International Magnesium Association, (1993) S. 46.
77. Schmidt H., Langenfeld S., Nass R.: A new corrosion protection coating system for pressure-cast aluminium automotive parts, Mater. Design, 18 (4-6) (1997) S. 309-313.
78. Wagner G.W., Sepeur S., Kasemann R., Schmidt H.: Novel corrosion resistant hard-coatings for metal surfaces, Key Eng. Mater., 150 (1998) S. 193-198.
79. Langenfeld S., Jonschker G., Schmidt H.: New Sol-Gel Based Coatings As Corrosion- And Wear-Protection On Non-Ferrous Metals Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 29 (1998) S. 23.
80. Mori K., Hirahara H., Oishi Y., Kumagai N.: Polymer Plating Of 2-Dioctylamino-1,3,5-Triazine-4,6-Dithiol To Magnesium Alloys, Electroche. Solid-State Lett., 3 (2000) S. 546-549.
81. Mori K., Hirahara H., Oishi Y., Kumagai N.: Effect of triazine dithiols on the polymer plating of magnesium alloys, Mater. Sci. Forum, 350-351 (2000) S. 223-234.
82. Brar A.S., Narayan P.B.: Fluorocarbon coated magnesium alloy carriage and method of coating a magnesium alloy shaped part. Patent US156919 (1992).
83. DeBerry D.W.: Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless-steels with an electroactive coating, J. Electrochem. Soc., 132(5) (1985) S. 1022-1026.
84. Racicot R., Clark R.L, Liu H.B., Yang S.C., SPIE, 2528 (1995) S. 251.
85. Kinlen P.J., Silverman D.C., Hardiman C.J., International Patent No. W/O 95/03316, (1995).
86. Troung V.T., Lai P.K., Moore B.T., Muscat R.F., Russo M.S.: Corrosion protection of magnesium by electroactive polypyrrole/paeint coatings, Synthetic Metals, 110 (2000) S. 7-15.
87. Bierwagen G.P.: Reflections on corrosion control by organic coatings, Prog. Organic. Coat., 28 (1996) S. 43-48.
88. Hillis J.E. Surface engineering of magnesium alloys, in: ASM Handbook, Surface Engineering, ASM International, 5 (1994) S. 819.
89. Funke, W.: How Organic Coating Systems Protect Against Corrosion in: Polymeric Materials for Corrosion Control. R. A. Dickie, F. L. Floyd, (Eds.), ACS, Washington DC (1986) S. 222-228.
90. Funke W.: Polymeric Materials for Corrosion Control, Ed. A. Dickie, F. L. Floyd, ACS, Washington, DC (1986) S. 1-16.
91. Zeno W., Wicks Jr., Frank N. Jones, S. Peter Pappas: Organic Coatings: Science and Technology, 2nd Edition, Wiley-Interscience (1999).
92. Scully J.R., Hensley S.T.: Lifetime prediction for Organic Coatings on Steel and a Magnesium Alloy using Electrochemical Impedance Methods, Corrosion Sci., 50(9) (1994) S. 705-716.

93. Uhlig H.H.: Corrosion and Corrosion Control, John Wiley & Sons. Inc., New York, (1963) S. 307-309.
94. Funke W.: Corrosion tests for organic coatings - review of their usefulness and limitations, J. Oil Colour Chem. Assoc., 62, (1979) S. 63-67.
95. Grundmeier G., Schmidt W., Stratmann M.: Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation, *Electrochimica Acta*, 45 (15-16) (2000) S. 2515-2533.
96. Ritter J.J., Kruger J., in: Corrosion control by organic coatings, Leidheiser H. Jr., National association of corrosion Engineers, Houston, TX (1981) S. 28.
97. Bautista A.: Filiform corrosion in polymer-coated metals, *Progress in organic coatings*, 28 (1996) S. 49-58.
98. Ruggeri R.T., Beck T.R.: An analysis of mass-transfer in filiform corrosion, *Corrosion*, 39(1) (1983) S. 452-465.
99. Funke W.: Blistering of paint films and filiform corrosion, *Prog. Org. Coat.*, 9(1) (1981) S. 29-46.
100. Theiler F.P., *Oxit*, 3 (1989) S. 9.
101. Funke W., *Farbe Lack*, 93 (1987) S. 721.
102. Martin J.W., Embree E., Tsao W.: Nonosmotic, defect-controlled cathodic disbondment of a coating from a steel substrate, *J. Coat. Technol.*, 62(790) (1990) S. 25-33.
103. Perera D.Y.: On adhesion and stress in organic coatings, *Prog. Org. Coat.*, 28 (1996) S. 21-23.
104. Massingill J.L., Sheih P.S., Whiteside R.C., Benton D.E., Morisse-Arnold D.K.: Fundamental-studies of epoxy-resins for can and coil coatings .2. flexibility and adhesion of epoxy-resins, *J. Coat. Technol.*, 62(781) (1990) S. 31-39.
105. Funke W.: Thin-layer technology in organic coatings, *Prog. Org. Coat.*, 28(1) (1996) S. 3-7.
106. Arlt K.: Cathodic Deposition of Paint, *Electrochimica Acta* 39 (1994) Nr. 8/9, S. 1189/1193.
107. Schmidt E., Schurig W., Sellschopp W., *Tech. Mech. Thermodyn.*, 1 (1930) S. 53.
108. Schreiber F.: Structure and growth of self-assembled monolayers, *Progress in Surface Science*, 65(5-8) (2000) S. 151-256.
109. Plueddemann E.P.: Silanes in Bonding Thermoplastic Polymers to Mineral Surfaces, *Applied Polymer Symposium*, 19 (1972) S. 75-90.
110. Boerio F.J., Schroenlein L.H., Greivenkamp J.E.: Adsorption of  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane onto bulk iron from aqueous solutions, *J. Appl. Polymer Sci.*, 22 (1978) S. 203-213.
111. Boerio F. J., Armogan L., S.Y. Cheng: The Structure of  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxy silane films on iron mirrors, *J. Colloid. Interfac. Sci.* 73 (1980) S. 416-424.
112. Plueddemann E.P., *Prog. Org. Coat.*, 11 (1983) S. 297.
113. Witucki G.L.: A silane primer - chemistry and applications of alkoxy silanes, *J. Coat. Technol.*, 65(822), (1993) S. 57-60.
114. Sathyanarayana M.N., Yaseen M.: Role of promoters in improving adhesion of organic coatings to a substrate, *Prog. Org. Coat.*, 26 (1995) S. 275-313.

115. Grundmeier G., Matheisen E., Stratmann M.: Formation and stability of ultrathin organosilane polymers on iron, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 10(6) (1996) S. 573-588.
116. Kim S.J., Choi G.Y., Ulman A., Fleischer C.: Effect of Chemical Functionality on Adhesion Hysteresis, *Langmuir*, 13 (1997) S. 6850-6856.
117. Kidoaki S., Matsuda T.: Adhesion Forces of The Blood Plasma Proteins on Self-Assembled Monolayer Surfaces of Alkanethiolates with Different Functional Groups Measured by an Atomic Force Microscope, *Langmuir*, 15 (1999) S. 7639-7646.
118. Woodward J.T., Ulman A., Schwartz D.K.: Self-Assembled Monolayer Growth of Octadecylphosphonic Acid on Mica, *Langmuir*, 12 (1996) S. 3626-3629.
119. Xu X.H., Yang H.C., Mallouk T.E., Bard A.J.: Immobilization of DNA on an Aluminum (III) Alkanephosphonate Thin Film with Electrogenenerated Chemiluminescent Detection, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) S. 8386 -8387.
120. Yang H.C., Aoki K., Hong H.G., Sackett D.D., Arendt M.F., Yau S.L., Bell C.M., Mallouk T.E.: Growth and Characterization of Metal(II) Alkanephosphonate Multilayer Thin Films on Gold Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) S. 11855-11862.
121. Van Alsten J.G.: Self assembled monolayers on engineering metals: Structure, derivatization and utility, *Langmuir*, 15(22) (1999) S. 7605-7614.
122. Folkers J.P., Gorman C.B., Laibinis P.E., Buchholz S., Whitesides M.: Self-Assembled Monolayers of Long-Chain Hydroxamic Acids on the Native Oxides of Metals, *Langmuir*, 11 (1995) S. 813-824.
123. Vermilyea D. A., J. F. Brown, jr. u. D. R. Ochar: Surface active agents as corrosion inhibitors for aluminium, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) No. 6, S.783/84.
124. Sauerbrey G., *Arch. Elektr. Übertrag.*, 18 (1964) S. 617.
125. Kanazawa K.K., Gordon J.: Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid, *Anal. Chem.*, 57 (1985) S.1770-1771.
126. Reed C.E., Kanazawa K.K., Kaufman J.H.: Physical description of a viscoelastically loaded at-cut quartz resonator, *J. Appl. Phys.*, 68 (1990) S.1993-2001.
127. Johannsmann D.: Viscoelastic analysis of organic thin films on quartz resonators, *Macromol. Chem. Phys.*, 200 (1999) S. 501-516.
128. Martin S. J., Frye G. C., *Ultrason. Symp.*, 1 (1991) S.393.
129. Johannsmann D., Mathauer K., Wegner G., Knoll W.: Viscoelastic properties of thin-films probed with a quartz-crystal resonator, *Phys. Rev. B* 46, (1992) S. 7808-7815.
130. Forrest J. A., Svanberg C., Revesz K., Rodahl M., Torell L. M., and Kasemo B.: Relaxation Dynamics in Ultrathin Polymer Films, *Phys. Rev. A*, 58(2 PartA) (1998) R1226-R1229.
131. Bandey H.L., Hillman A.R., Brown M.J., Martin S.J.: Viscoelastic Characterization of Electroactive Polymer Films at the Electrode/Solution Interface, *Faraday Discuss.*, 107 (1997) S. 105-121.
132. Lucklum R., Hauptmann P.: Determination of Polymer Shear Modulus with Quartz Crystal Resonators, *Faraday Discuss.*, 107 (1997) S. 123-140.

133. Mason W.P.: Piezoelektrische Crystals and their Applications to Ultrasonic, Van Nostand, Princeton (1948).
134. EerNisse E.P.: Quartz Resonators vs their Environment: Time Base or Sensor?, Jpn. J. Appl. Phys, 40 (2001) S. 3479-3483.
135. Heusler K.E., Grzegorzewski A., Jäckel L., Pietrucha J.: Measurement of mass and surface stress at one electrode of a quartz oscillator, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92 (1988) S. 1218-1225.
136. Li Y., Cheng Y.T.: Studies of metal hydride electrodes using an electrochemical quartz crystal microbalance, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) S. 120-124.
137. Greenler R.G.: Infrared study of adsorbed molecules on metal surfaces by reflection techniques, J. Chem. Phys., 44 (1966) S. 310.
138. Swalen J.D., Rabolt J.F.: Characterisation of orientation and lateral order in thin films by FTIR-Spectroscopy, in: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Academic Press (1985) ISBN 0-12-254104-9, S. 283.
139. Allara D.L., Swalen J.D.: An infrared reflection spectroscopy study of oriented cadmium arachidate monolayer films on evaporated silver, J. Phys. Chem., 86 (1982) S. 2700-2704.
140. Schrader B. (Ed.): Infrared and Raman Spectroscopy, VCH (1985) ISBN 3-527-26446-9, S. 411- 444.
141. Born M., Wolf E., Principles of Optics, 6th edn. Pergamon, Oxford, (1980).
142. Golden W.G.: FTIR Reflexion-Absorption Spektroskopie in Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Academic Press (1985) ISBN 0-12-254104-9, S. 315.
143. Miller K. E., Krueger R. H., Torkelson J. M.: Fluorescence Sensors for *In Situ* Monitoring of Water Sorption in Bridge Coatings, Presentation on Fourth World Congress on Coating Systems for Bridges and Steel Structures, St. Louis, Missouri, February 1-3 (1995).
144. Krongauz V. V., Chawla C. P.: Water Transport and Diffusion in Radiation Cured Coatings and Adhesives, Presentation on RadTech Europe Conference, Basel, (2001).
145. Zhang J., Frankel G.S.: Investigation of the Corrosion-Sensing Behavior of an Acrylic-Based Coating System, Corrosion, 55(10) (1999) S. 957-967.
146. White L.K., Comizzioli R.B., Deckert C.A., Schnable G.L.: The detection of corrosion phenomena with pH-Sensitive fluorescent dyes on aluminium- and Gold-Metallized IC Devices, J. Electrochem. Soc., 128(5) (1981) S. 953-956.
147. Johnson R.E., Agarwala V.S.: Using fluorescent compounds as early warning detectors for corrosion. Coatings and Linings, April (1994) S. 25-29.
148. Kosolapoff G.M.: Phosphonic and Phosphinic Acids, Org. Reactions 6 (1951) S. 284-291.
149. Socrates, G: Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables und Charts“, 2.Ed. John Wiley & Sons, Chichester, N.Y., Brisbane, Toronto, Chapter 17.
150. Organikum 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin S. 203/04 (1988).
151. Hurd, C.D.; Botteron, D.G.; Hydroxamic acids from dicarboxylic acids; J.Org.Chem.;11,1946, s. 210.
152. Hahn W., Fredriksen S.B., Dolle V.: Studies on the topography of biomembranes: regioselective photolabelling in vesicles with the tandem use of cholesterol and a



- half-membrane phospholipidic probe, *Bull. Soc.Chim. Fr.*; 134(10-11) (1997) S. 915-926.
153. Stahl G.L., Walter R., Smith C.W.: General procedure for the Synthesis of Mono-N-acylated 1,6-Diaminohexanes, *J. Org. Chem*, 43(11), (1978), S. 2285-2286.
154. Kieczkowski G.R., Jobson R.B., Melillo D.G., Reinhold D.F., Grenda V.G., Shinkai I.: Preparation of (4-amino-1-Hydroxybutylidene)isphosphonic Acid Salt, MK-217 (Alendronate Sodium). An improved procedure for the Preparation of 1-Hydroxy-1,1-Bisphosphonic acids. *J. Org. Chem.* 60, (1995), S. 8310-8312.
155. Bolger J.C.: Acid base interactions between oxide surfaces and polar organic compounds, in: *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, Ed. Mittal K.L., Plenum Press, New York, (1982) S. 3-18.
156. Wise W.M., Brandt W.W.: An investigation of some hydroxamic acids, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) S. 1058-1059.
157. Dyba M., Jezowska-Bojczuk M., Kiss E., Kiss T., Kozłowski H., Leroux Y., El Manouni D.: 1-Hydroxyalkane-1,1-diylidiphosphonates as potent chelating agents for metal ions. Potentiometric and spectroscopic studies of copper(II) coordination, *J. Chem. Soc. - Dalton Trans.*, (6) (1996) S. 1119-1123.
158. Rumpf P., Chavane V.: *Chimie physique - etude electrochimique de quelques acides phosphoniques amines*, *Compt. Rend.*, 224 (1947) S. 919-920.
159. Nanoscope command reference manual, Ver. 5.12. Digital Instruments/Veeco Metrology Group, Inc. (2000).
160. Pourbaix M., Pergamon Press, Oxford, Chap. IV, sec. 4.2 (1966) S. 139.
161. Van der Veken J., Hermann M. A.: Vibrational Analysis of Methylphosphonic Acids and its Anions, *Journal of Molecular Structure*, 15 (1973) S. 225-236.
162. Socrates G.: *Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, 2. Ed., John Wiley & Sons Chichester, N.Y., Brisbane, Toronto, Chapter 17.
163. Horie K., Ando H., Mita I.: Photochemistry in polymer solids .8. mechanism of photoreaction of benzophenone in polyvinyl-alcohol, *Macromolecules*, 20 (1987) S. 54-58.
164. [http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Ultrasonics/Reference%20Information/UT/ut\\_matlprop\\_plastics.htm](http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Ultrasonics/Reference%20Information/UT/ut_matlprop_plastics.htm)
165. Johannsmann D.: Derivation of the shear compliance of thin films on quartz resonators from comparison of the frequency shifts on different harmonics: A perturbation analysis, *J. Appl. Physics*, 89(11 Part 1) (2001) S. 6356-6364.
166. Nagai T., Hattori T., Yamanaka T.: Compression mechanism of brucite: An investigation by structural refinement under pressure, *American Mineralogist*, 85 (2000) S. 760-764.
167. Kleinman M.: Binding of Naphthols to Starburst Dendrimers. *Group Research Review* - April 1, 1999.
168. Li-Hua Ma., Zhen-Chang Wen, Li-Rong Lin, Yun-Bao Jiang: Dual fluorescence of naphthylamines in alkaline aqueous solution, *Chem. Phys. Lett.*, 346 (2001) S. 423-429.